



TITLE:

電気亜鉛めっき鋼板の電析機構に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

黒崎, 将夫

CITATION:

黒崎, 将夫. 電気亜鉛めっき鋼板の電析機構に関する研究. 京都大学, 2009, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2009-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12331>

RIGHT:

電気亜鉛めっき鋼板の電析機構に関する研究

黒崎 将夫

目 次

第1章 序 論

- 1-1 自動車用電気亜鉛系めっき鋼板の使用動向と開発動向
- 1-2 亜鉛および亜鉛 - 鉄族合金の電析機構に関する従来の研究
 - 1-2-1 電気めっきの電析機構
 - 1-2-2 亜鉛 - 鉄族金属合金めっきの電析機構
 - 1-2-3 亜鉛 - クロム合金めっきの電析機構
- 1-3 研究の目的と構成

第2章 電気亜鉛めっきの結晶配向決定機構

- 2-1 緒 言
- 2-2 鋼板の表面組成がめっき亜鉛結晶配向に与える影響
 - 2-2-1 実験方法
 - 2-2-1-1 元素偏析モデル鉄基板の作成
 - 2-2-1-2 めっき亜鉛皮膜の観察ならびに結晶配向の解析
 - 2-2-1-3 電気化学測定
 - 2-2-2 結果と考察
 - 2-2-2-1 注入元素濃度プロファイルと鉄基板の表面状況
 - 2-2-2-2 めっき亜鉛の外観と結晶の形態および配向
 - 2-2-2-3 亜鉛めっき時の電気化学的特徴
 - 2-2-3 結 言
- 2-3 電解条件がめっき亜鉛の結晶配向に及ぼす影響
 - 2-3-1 実験方法
 - 2-3-1-1 電気亜鉛めっき
 - 2-3-1-2 電流-電位曲線の測定
 - 2-3-2 結 果
 - 2-3-2-1 電解条件とめっき亜鉛の結晶形態
 - 2-3-2-2 電解条件とめっき亜鉛の結晶配向
 - 2-3-3 考察
 - 2-3-3-1 高速電気亜鉛めっきにおけるめっき亜鉛皮膜の結晶配向性と濃度過電圧
 - 2-3-3-2 定電流亜鉛めっきにおけるめっき基板電極電位の推定
 - 2-3-4 結 言

第3章 亜鉛電析その場解析

3-1 緒言

3-2 SPMを用いた電析亜鉛形態のナノ解析およびその場解析

3-2-1 実験方法

3-2-1-1 電気亜鉛めっき皮膜作成

3-2-1-2 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

3-2-1-3 電気化学走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察

3-2-2 結果と考察

3-2-2-1 亜鉛めっき表面の AFM を用いた ex-situ 解析

3-2-2-2 亜鉛めっき表面の電気化学 STM を用いた in-situ 解析

3-2-2-3 in-situ 解析の課題

3-2-3 結言

3-3 シンクロトロン放射光を用いた電析亜鉛のその場 X 線回折

3-3-1 実験方法

3-3-1-1 実験装置

3-3-1-2 電析条件

3-3-1-3 亜鉛電析時の電極電位と電気二重層容量測定

3-3-2 結果と考察

3-3-2-1 純鉄基板の結晶方位と電析亜鉛優先方位との関係

3-3-2-2 バルク成長領域における電析亜鉛層の結晶方位に及ぼす電流密度の影響

3-3-2-3 有機添加剤の影響

3-3-3 結言

第4章 亜鉛 - クロム合金電析機構の電気化学解明

4-1 緒言

4-2 実験方法

4-2-1 電気亜鉛 - クロム合金めっき

4-2-2 電気化学測定

4-3 結果と考察

4-3-1 添加有機物が亜鉛 - クロム合金電析物のクロム含有量に与える影響

4-3-2 有機添加剤のクロムイオン及び亜鉛イオンの還元電位への影響

4-3-3 有機添加剤の吸着挙動

4-4 結言

第5章 結論

第 1 章 序 論

1-1 自動車用電気亜鉛系めっき鋼板の使用動向と開発動向

昭和 28 年に八幡製鉄所で、冷延鋼板を原板とするりん酸塩処理を施した電気亜鉛めっき鋼板が製造されたのが工業規模での電気亜鉛めっきの製造の始まりである¹。当時の亜鉛付着量は片面 3 g/m² 程度で塗装下地鋼板の域を出なかったが、昭和 36 年に広畑製鉄所で片面 20 g/m² におよぶ亜鉛付着量を有する電気亜鉛めっき鋼板の製造が開始されたのが、わが国における本格的な電気亜鉛めっき鋼板製造の原点といえる。

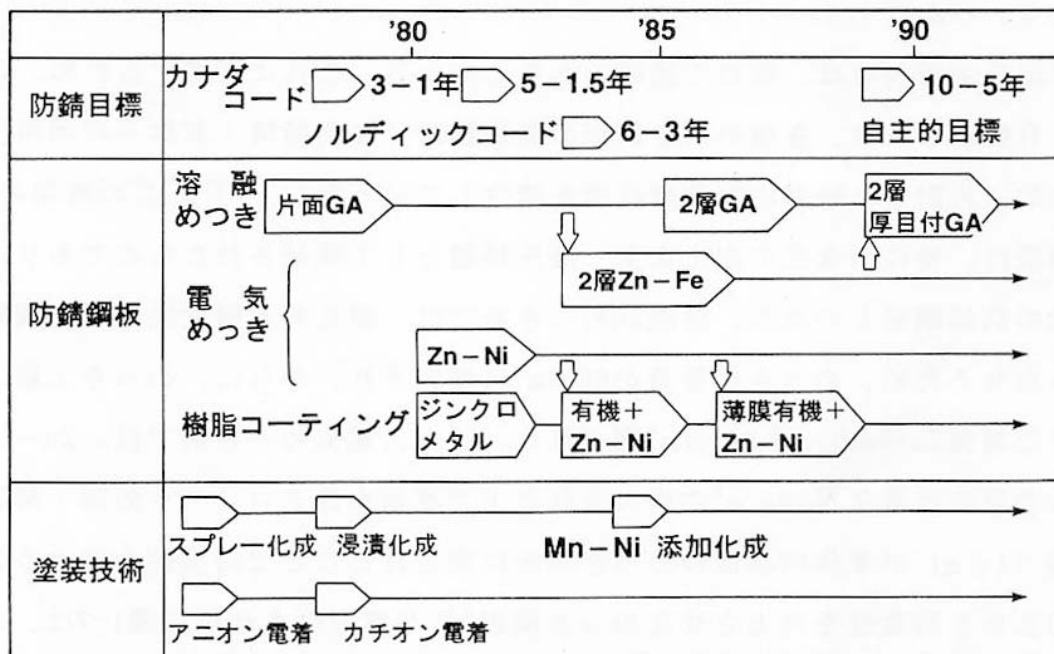
自動車車体に防錆鋼板が本格的に使用され始めたのは 1970 年代後半からで、北米や北欧地域で冬季の路面凍結防止のため散布される融雪塩による腐食が社会問題化したことに端を発する。その後 1976 年に制定されたカナダコード(Canadian code)と呼ばれる防錆ガイドラインを皮切りに、1981 年のカナダコード改訂、1983 年のノルディックコード(Nordic code)制定、1990 年の米国ビッグスリーの自主規制等防錆基準がますます強化されていった²。表 1-1 にこれらの防錆基準を示した。これらの基準を満足するため表面処理鋼板の使用割合が昭和 50 年代後半から急激に増加すると共に、各種の新めっき鋼板の開発が活発になった。

表 1-1 自動車防錆基準

性 能 用 件	カナダコード 1976 年、1981 年	ノルディックコード 1983 年	米国自主規制 1990 年
孔あき腐食なし	3 年、5 年	6 年	10 年
外観腐食なし	1 年、1.5 年	3 年	5 年
エンジンルーム内腐食なし	—、—	—	2 年
床裏部品腐食なし	—、—	—	1 年

図 1-1 に防錆目標に対応して開発・実用化された各種亜鉛系めっき鋼板の変遷と塗装技術を示した³。カナダコードやノルディックコードに対応した国内自動車メーカー向けの第一世代防錆鋼板は、下地鋼板と合金化させた亜鉛 - 鉄合金めっきを片面にのみ 30 ~ 45 g/m² 付着させた溶融亜鉛めっき鋼板であり、めっき面を車体の内面側に使用して耐孔あき性を向上させ、車体の外面側を鉄面として化成処理性と電着塗装性を維持しようとした。一方、電気めっき鋼板としては当初付着量 20 g/m² 程度の亜鉛 - ニッケル合金めっきが用いられていた。これらの防錆鋼板は自動車メーカ

一の鋼板加工技術が未発達であった時代の物であり、必要最小限の部位への防錆鋼板の適用や可能な限り薄目付のめっき鋼板の適用が主であった。



注) GA: 合金化溶融Znめっき鋼板

図 1-1 車体用防錆鋼板の開発動向と電気合金めっきの開発経緯

その後、更に防錆基準が強化されたノルディックコードに対応するため、外面側の上層に加工性や塗装性に優れた鉄リッチ鉄 - 亜鉛電気めっき (Fe > 60 wt%) を 2 ~ 3 g/m² 程度付着させた両面合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発された。

米国自主規制値は極めて過酷であり、これに対応するため鉄鋼・自動車各社は各種防錆鋼板の製造技術、車体への適用技術を検討するとともに精力的に腐食機構を調査することで総合的な防錆技術を確立していった⁴⁻⁷。この時期の表面処理鋼板は耐食性の向上を第一優先課題として開発され、溶融亜鉛めっきに耐孔あき腐食性や耐外観腐食性を持たせるため、めっき付着量を 60 g/m² に増加すると共に、加工性や電着塗装性を確保するため上層に鉄リッチな鉄 - 亜鉛電気めっきが施された。一方、電気めっき系では亜鉛 - ニッケル合金めっきの付着量を 30 g/m² に増加した上、クロメート処理と薄膜有機皮膜処理を施し、溶接性を損なうことなく、耐孔あき性を向上させた薄膜有機複合めっき鋼板が開発された。その他、銅 - りん添加鋼のように母材自身に耐食性に優れた鋼板を用いて耐食性を向上させたものもある。

以上述べた開発の経緯をめっき付着量と防錆能に基づき整理し図 1-2 に示した⁸。同図に から で示した 3 つの開発方向は、それぞれ の薄めっきによる耐食性向

上（電気合金めっき）、の厚めっきによる使用性能向上（上層めっき付与溶融めっき）、の補助手段的に母材の耐食性向上によって防錆目標を達成したものである。直近では数々の実走行車の腐食データが明らかになり、めっきの種類よりもめっき付着の効果が大きいことが一般的に認識されてきた。

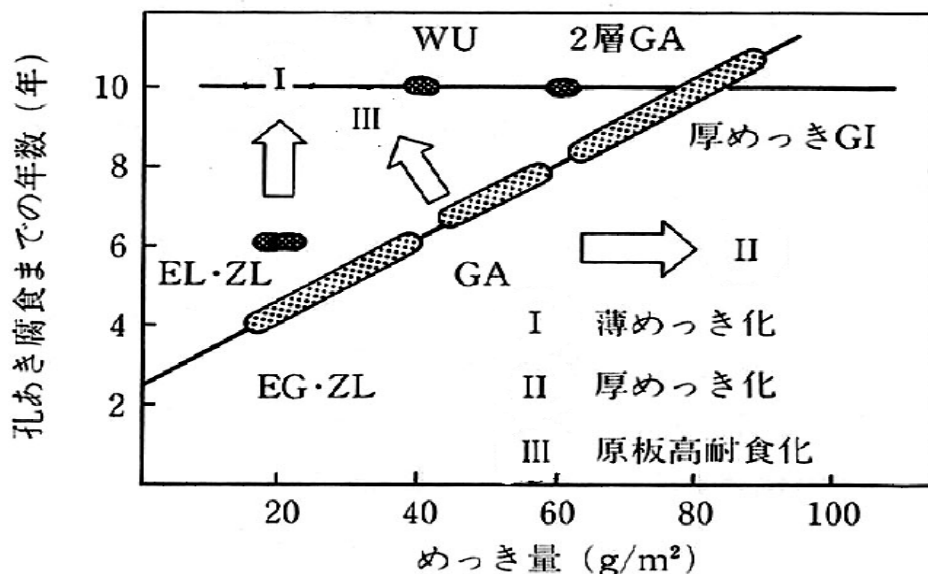


図 1-2 めっき鋼板の防錆能に応じた開発経緯

また、従来より加工性に難があると指摘されていた合金化溶融亜鉛めっきの改善策として、上層めっきの活用、プレス油・洗浄油の改善、自動車メーカーの成形技術の格段の進歩により、付着量が 60 g/m^2 程度の合金化溶融亜鉛めっきが一般的に用いられるようになり、自動車用防錆鋼板の主流となりつつある。しかし薄目付で高耐食性を有する電気合金めっき鋼板の開発は現在も進められており、亜鉛 - クロム合金めっき⁹⁻¹¹、亜鉛 - マンガン合金めっき¹²⁻¹⁴、亜鉛 - コバルト合金めっき¹⁵⁻¹⁸、 $\text{Zn} - \text{SiO}_2$ ¹⁹や $\text{Zn} - \text{Co} - \text{Cr} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ²⁰等の新しい合金電気めっきも報告されている。

1-2 亜鉛および亜鉛 - 鉄族合金の電析機構に関する従来の研究

1-2-1 電気めっきの電析機構

電気めっきは電解質水溶液中にめっき基材を浸漬し、カソードとして通電することで基材を析出金属で被覆する表面処理方法である。目的とする金属イオンは溶液内で水和錯体を形成しており、溶液内沖合から拡散、泳動、対流により電極表面に移動する。電極表面で金属イオンは電子を受けとり吸着金属原子に還元される。吸着金属原子は電極表面を拡散しながら互いに結合し、一定の大きさの核に成長した後、さらに金属原子を取り込みながら成長し結晶となる。すなわち、めっき過程は電解質水溶液中でのイオンの物質移動過程、電極表面での放電過程、結晶化過程から成る。

電解質水溶液中のイオンの物質移動形態には拡散、泳動、対流があるが、金属イオンの物質移動流束 J_i にイオンの電荷数 n 及びファラデー定数 F を乗じたものが電流密度 i に等しくなる。すなわち

$$i = nFJ_i \quad (1-1)$$

また物質移動流束 J_i と電極表面でのイオンの濃度勾配 $(dc_i/dx)_{x=0}$ 及び拡散定数 D_i との間には Fick の第一法則が満足されるので次式が成立する。

$$i = -nFD_i (dc_i/dx)_{x=0} \quad (1-2)$$

ここで c_i は電気化学的に活性なイオンの濃度である。定常状態においては濃度勾配 $(dc_i/dx)_{x=0}$ は有効濃度境界層厚さ δ を用いて、次式で表現できる。

$$-(dc_i/dx)_{x=0} = (c_i^* - c_i^0) / \delta \quad (1-3)$$

ここで c_i^* 、 c_i^0 はそれぞれ溶液沖合、電極表面のイオン濃度である。

従って、式(1-1)より電流密度 i は次のようになる。

$$i = nFD_i (c_i^* - c_i^0) / \delta \quad (1-4)$$

電極表面濃度 c_i^0 が 0 の時、電流密度 i は最大値を示し、これを拡散限界電流密度 i_d と呼び、次式で示される。

$$i_d = nFD_i c_i^* / \delta \quad (1-5)$$

一方、放電過程は素地金属、めっき金属のいずれの表面でも進行する。金属イオン M^{n+} の還元反応は次式で表される。



この還元反応の平衡電極電位 E_{eq} は溶液内の M^{n+} の活量 $[M^{n+}]$ を用いて式(1-7)で示す Nernst 式で表される。

$$E_{eq} = E^0 + (RT/nF) \ln [M^{n+}] \quad (1-7)$$

ここで E^0 は標準電極電位と呼ばれ、標準状態 ($[M^{n+}] = 1$) での平衡電極電位を示し、25 °C の水溶液系の亜鉛は $-0.7628 \text{ V vs. SHE}$ 、クロム (Cr^{2+} からの還元) は -0.79 V vs. SHE である²¹。なお SHE は半電池反応 $2H^+ + 2e = H_2$ を電位決定反応とする、水素標準電極を表し、電極電位がこの標準電極を基準として測定されていることを示している。

式(1-6)の反応左から右へ進行するためには、電極電位 E を平衡電位 E_{eq} より卑な方向にシフトさせる必要があり、この電極電位の差 $\eta = E - E_{eq}$ は過電圧と呼ばれる。これは電極表面の放電反応の駆動力であり、電流密度と過電圧の関係は基本的に次式の Butler-Volmer の式で表現される。

$$i = i_0 \{ \exp[(1 - \beta)nF\eta / RT] - \exp[-\beta nF\eta / RT] \} \quad (1-8)$$

ここで、 i_0 は交換電流密度、 β は対称係数である。過電圧の中身は濃度過電圧、電荷移動過電圧、化学反応過電圧、表面拡散過電圧、核生成過電圧、結晶化過電圧に分類され議論されることもある。

結晶化過程は吸着金属原子が金属結晶格子に組み込まれる過程である。金属表面は図 1-3 に模式的に示すように 1~2 原子高さの等間隔・平行なステップを含むテラスからなっている。ステップには図に示すように多数のキンクと呼ばれる欠陥がある。テラス上の吸着金属原子は表面拡散によりステップに到着し、さらにステップに沿って拡散しキンクに組み込まれる。組み込まれた原子は新たなキンクとして働き、さらに結晶は成長していく。成長ステップは螺旋状の形態を示すことがあり、この場合の成長は高さ方向にも進行するため三次元的な立体構造を有する結晶が生

成する。

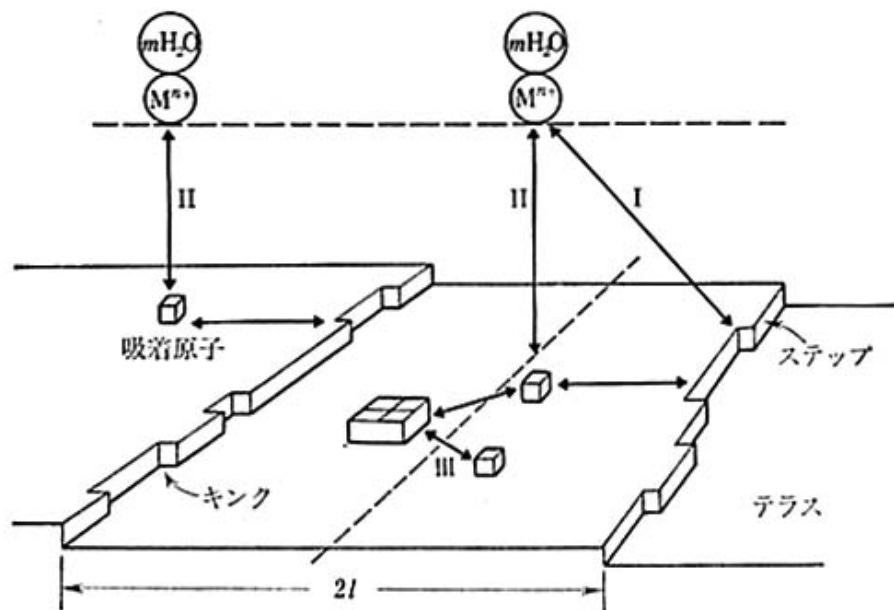


図 1-3 金属表面のミクロ構造模式図

一方、吸着原子とテラスを構成する下地金属が異なる異種金属上への電析においては、それらの原子の大きさの差（ミスフィット）が小さい場合は吸着原子は下地金属のキンク等に組み込まれ、下地の結晶構造と同じ規則性を持った電析皮膜が成長する。ところが膜厚の増大に従い皮膜内の歪が増大し電析層の金属結晶に転移が導入され、電析金属本来の結晶構造を有する皮膜が形成される²²。一方、ミスフィットが大きい場合には、吸着金属原子はキンク等に組み込まれず、吸着金属原子同士が集まり核を形成する²³。

電気めっきの結晶面はランダムな配向ではなく、電析条件に応じた特定面に優先的に配向した状態で電析する場合が多い²⁴。Pangalov はこの現象に対して、金属の各結晶格子面が成長するときの仕事量を電析時の過電圧の関数として計算することで、過電圧と優先配向面との関係を導いた。例えば亜鉛めっきのように稠密六方晶構造の金属の場合は低過電圧電析では $Zn(00 \cdot 1)$ 、 $Zn(10 \cdot 1)$ 面が、中過電圧では $Zn(11 \cdot 0)$ 面が、高過電圧では $Zn(10 \cdot 0)$ 、 $Zn(11 \cdot 2)$ 面が優先的に析出することを理論的に示した²⁵。

1-2-2 亜鉛 - 鉄族金属合金めっきの電析機構

亜鉛 - 鉄族金属合金めっきの電析は、電気化学的に卑な亜鉛が貴な鉄族金属に優先して析出するため変則共析型と呼ばれている。図 1-4²⁶ はめっき浴中の鉄族金属イオン濃度と亜鉛 - 鉄族合金めっき層中の鉄族金属析出率との関係を示したものである。鉄族金属析出率は組成参照線 (C.R.L.、concentration reference line) より大きく下回り、亜鉛より電気化学的に貴な鉄族元素の電析が抑制されていることが分かる。

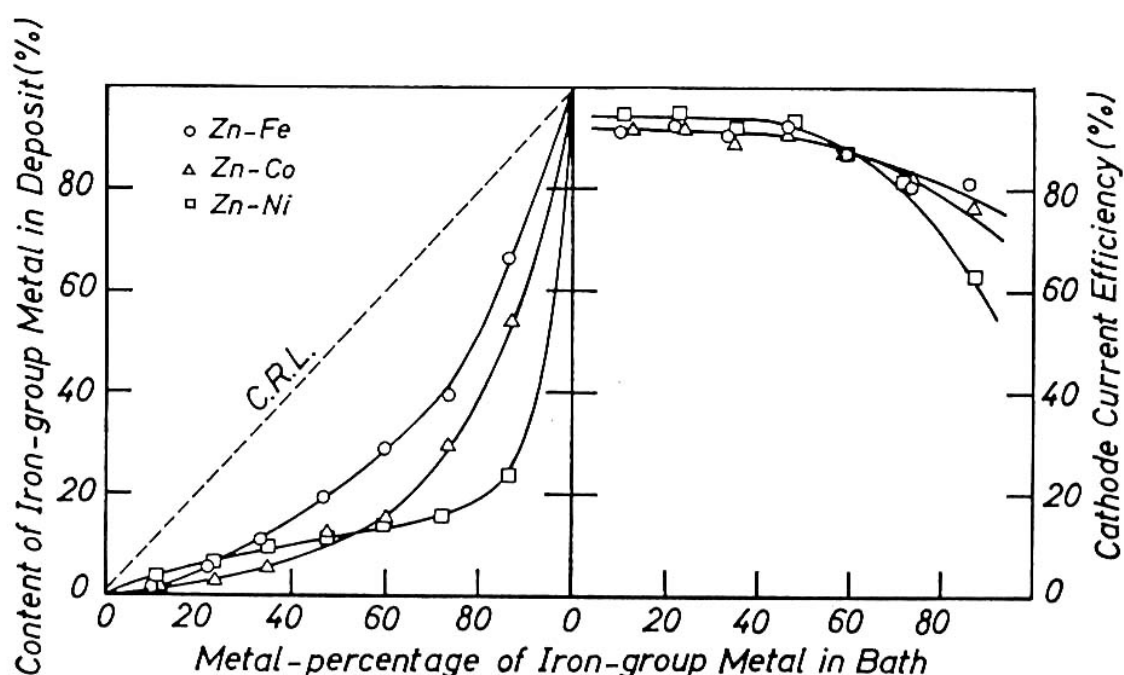


図 1-4 亜鉛 - 鉄族金属合金めっきにおけるめっき皮膜組成とカソード電流効率に及ぼすめっき浴中 Fe 族金属イオン濃度の影響

図 1-5 は亜鉛 - 鉄族金属合金めっき時の電流密度とめっき皮膜組成との関係を示したものである²⁷。めっき皮膜組成は電流密度によって大きく変化し、以下の四つのめっき領域に分類される。

- 領域 : 電流密度が低い領域で、水素イオン還元による水素ガス発生が優先し、電流効率は低いものの、鉄族金属の共析率は高く、正常型共析となる。
- 領域 : 電流効率が低い領域で、変則型共析となり鉄族金属の共析率は低く、一定の値となる。
- 領域 : 電流効率は高い値を維持するが、鉄族金属の共析率が電流密度の増大とともに増加する領域。

領域 ：水の電気分解による水素ガス発生が起こり、電流効率は大幅に低下する領域で、めっき合金皮膜組成はめっき浴組成に近づく。

領域 から へ変化する電流密度は転移電流密度と呼ばれ、電析機構が正常型共析から変則型共析に変化する。

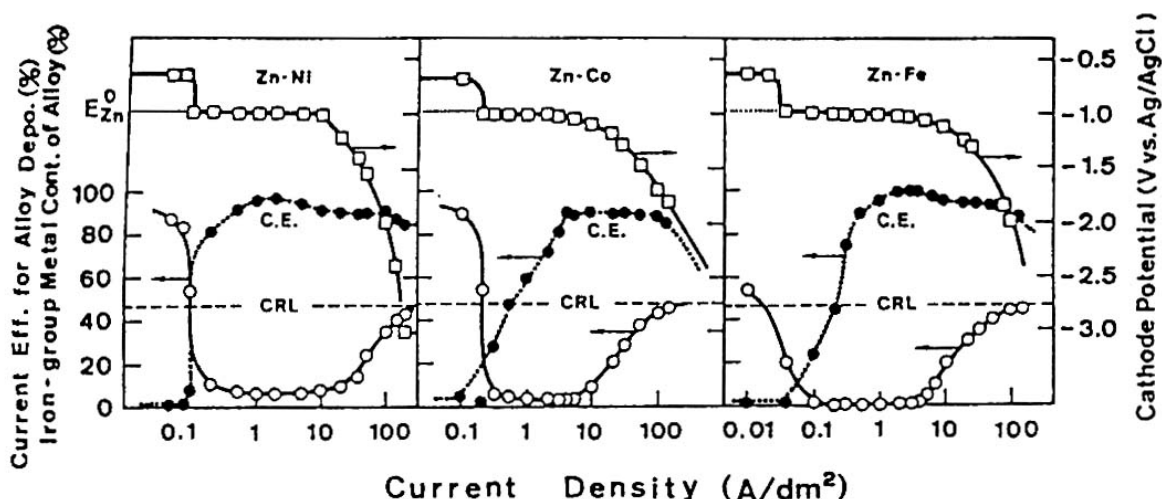


図 1-5 亜鉛 - 鉄族金属合金めっき時の電流密度とめっき皮膜組成の関係

領域 では平衡電位が最も貴な水素イオンが優先的に還元され水素ガスが発生し、次に貴な平衡電位を示す鉄族金属イオンの還元反応がわずかに起こる。鉄族金属と合金化しやすい亜鉛が Under potential deposition で共析する場合もあるが、めっき皮膜中の鉄族金属含有率が高く、電析は正常型共析の挙動を示す。

領域 では水素ガス発生反応が加速する結果、電極界面近傍の pH が上昇し亜鉛水酸化物が生成する。濃度 $1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ における代表的な鉄族金属イオンや亜鉛イオンの金属水酸化物生成臨界 pH は Ni = 6.09、Co = 6.30、Fe = 6.65、Zn = 5.48²⁸ であり、臨界 pH のもっとも低い亜鉛がまず水酸化物を形成し、水素ガス発生や鉄族金属の電析反応を抑制する。

領域 では電極電位がさらに卑になり、鉄族金属の電析が促進され共析率が増加する。ただし依然亜鉛の電析が主で変則型共析である。水素ガス発生は電極表面に析出した亜鉛水酸化物の影響で抑制されているため、金属還元の電流効率は高い。

領域 では亜鉛イオン及び鉄族金属イオンの水酸化物生成反応はこれらの金属イオンの拡散速度で律速されるが、金属の析出速度は電流密度と共に増大する。その結果、めっき皮膜組成はめっき浴組成に等しくなる。また水素ガス発生反応が活発に進行するため合金析出の電流効率は大幅に減少する。

1-2-3 亜鉛 - クロム合金めっきの電析機構

亜鉛 - クロム合金めっきは、耐食性をはじめとする優れた性能を有し、次世代自動車用鋼板として積極的に開発が進められた^{9、10、29}。クロムは平衡電位が亜鉛に近いにもかかわらず、単純な水和 Zn^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンを含有する水溶液からは析出しない。これは 3 価クロム水和イオンが内部混成軌道の関わる置換不活性錯イオンで、還元の高電圧が必要と推察される。水溶液からの金属電析に関する Piontelli の分類³⁰ によればクロムは不活性金属に属し、電析に際して多量の水素原子が共析するため、金属電析の電流効率が非常に低いことが知られている。また水溶液からの合金電析可能な系に関する Brenner の分類³¹ にも亜鉛 - クロム合金の記載は無く、めっき浴中にポリエチレングリコール (PEG) あるいは酒石酸等の添加剤無しにはクロムを共析させることは困難とされている^{9、10、29、32}。しかし、これらの添加剤の作用機構についてはいまだに不明な点が多い。

1-3 研究の目的と構成

本研究では既に工業化した鋼板の亜鉛めっきにおける、めっき層の結晶配向性に着目し、この結晶配向性が亜鉛めっき鋼板製品の諸特性に与える影響について検討した。すなわち、電析結晶生成過程のその場解析手法を用い、めっき層の結晶配向決定の機構とそれに関連する知見を調べた。さらに不明な点が多い亜鉛 - クロム合金めっきの電析機構を、電気化学的な手法を用いて検討した。本論文の全体の構成は下記の通りである。

第 2 章では電気亜鉛めっきの結晶配向決定機構に関して検討した結果を述べる。電解条件が結晶配向に与える影響、特にめっき溶液中の物質移動に着目し、亜鉛イオン供給の遅れに起因する濃度過電圧で結晶配向が一義的に整理できることを明らかにした。さらにめっき母材である鋼板の性状がめっきの結晶配向に与える影響を検討した結果を述べる。すなわち、エレクトロニクス分野で用いられているイオン注入法を適用し、特定の元素及びその濃度を表面に任意の条件に設定した元素偏析モデル鉄基板を作成し、これらの特定元素が電析亜鉛の結晶形態および電析反応へ与える影響について述べる。さらに、電気亜鉛めっきの結晶配向と製品特性、特にめっき層中の亜鉛の六方稠密構造基底面である $\text{Zn}(00\cdot2)$ 面の比率がめっき外観、化成処理後の外観、加工性、耐食性に与える影響に関して検討した結果を述べる。

第 3 章では亜鉛電析物のナノ解析及びその場解析を行った結果を述べる。すなわち SPM (Scanning probe microscopy) を活用した電析物形態観察を行い、亜鉛電析過程における核生成・成長過程を明らかにした。さらに、電気化学 STM (Scanning tunneling microscopy) を用いたその場解析で生成する核の大きさとその形態を明ら

かにし、電析実験後サンプルを取り出して観察する手法で生じる問題点を明らかにした。またシンクロトロン放射光を用いた電析物の結晶構造解析を行い、めっき下地の影響を受けるエピタキシャル成長と、電解条件が支配的であるバルク成長について検討すると共に、それらの結晶構造支配因子を明確化した。

第4章では電気化学的手法を適用し亜鉛 - クロム合金電析の機構について検討した結果を述べる。亜鉛 - クロム合金電析に必須な有機添加剤の作用効果を Au-Hg 電極を用いて調べ、電極表面への添加剤の吸着能力と亜鉛電析時の分極との間に相関があること、より強く吸着する添加剤が亜鉛の析出を抑制し、クロムの共析を促進することを明らかにした。

第5章は結論であり、本研究の結果を総括した。

引用文献

1. 市田敏郎：第106、107回西山記念講座、p. 32(1985)、日本鉄鋼協会.
2. 保科和宏：防錆管理、**11**(1992)、14.
3. 金丸辰也：第138、139回西山記念講座、p. 165(1991)、日本鉄鋼協会.
4. Y. Miyoshi、M. Yoshida、H. Odashima、T. Kanamaru and Y. Shindo：Nippon Steel Technical Report、No.57(1993)、16.
5. Y. Miyoshi：ISIJ International、**31**(1991)、1.
6. Y. Miyoshi：ISIJ International、**31**(1991)、122.
7. 三吉康彦：第138、139回西山記念講座、p. 139(1991)、日本鉄鋼協会.
8. 羽田隆司：新日鉄技報、**353**(1994)、3.
9. 鈴木真一、金丸辰也、新井勝利、深田新、近田滋：材料とプロセス、**4**(1991)、1601.
10. 深田新、近田滋、新井勝利、鈴木真一、金丸辰也：材料とプロセス、**4**(1991)、1602.
11. A. Takahashi、Y. Miyoshi and T. Hada：J. Electrochem. Soc.、**141**(1994)、954.
12. 原富啓、鷺山勝、浦川隆之、安谷屋武志、福田安生、土谷康夫：日本鋼管技報、**114**(1986)、8.
13. M. Sagiya、T. Urakawa、T. Adaniya and T. Hara；Society of Automotive Engineers Technical Paper、860268、(1986).
14. 浦川隆之、鷺山勝、安谷屋武志、原富啓：鉄と鋼、**72**(1986)、968.
15. 日野実、平松賢吾、西田典秀、平松実、川崎仁士：表面技術、**43**(1992)、873.
16. T. Adaniya、M. Omura、K. Matsuda and H. Naemura：Plat. Surf. Finish.、**69**(1981)、96.
17. 松藤和雄、安谷屋武志、大村勝、小川正浩；鉄と鋼、**66**(1980)、814.

18. 吉川幸宏、今井和仁、坂東誠治、元山卓也、安井淳、薄木智亮：材料とプロセス、**11**(1998)、1205.
19. 塩原幸光、阿部雅樹、岡戸昭佳：材料とプロセス、**2**(1989)、1661.
20. 海野茂、大和康二、木村隼人、市田敏郎：鉄と鋼、**73**(1987)、S424.
21. 電気化学便覧 第4版、電気化学協会編、丸善株式会社、1993、p.72
22. 釜崎清治、池淵博、田辺良美：表面技術、**45**(1994)、1297.
23. L. Bonou、M. Eyraud and J. Crousier : *J. Applied Electrochemistry*、**24**(1994)、906.
24. Y. Ohmori、K. Nakai、H. Ohtsubo、T. Yagi and T. Matsumoto : *ISIJ International*、**33**(11) (1993)、1196.
25. N.A. Pangarov : *J. Electroanalytical Chemistry*、**9**(1964)、70.
26. 福島久哲、秋山徹也、李在夏、山口雅彦、東敬：金属表面技術、**33**(1982)、574.
27. H. Fukushima、T. Akiyama、K. Higashi、R. Kammel and M. Karimakhani : *Metall-wissenschaft und Technik*、**44**(1990)、754.
28. 福島久哲、秋山徹也：表面技術、**41**(1990)、888.
29. 堺裕彦、岩井正敏、山口雅彦：特公平3-120393(1991).
30. R. Piontelli : *CITCE2*、Butterworths、London(1951)、p.163.
31. A. Brenner : *Electrodeposition of Alloys、Principles and Practice*、Vol. and 、Academic Press、New York、1963.
32. A. Watson、Y.J. Su、M.R. El-Sharif and C.U. Chisholm : *Trans. Inst. Met. Finish.*、**69**(1) (1993)、15.

第 2 章 電気亜鉛めっきの結晶配向決定機構

2-1 緒 言

家電製品に多用されている電気亜鉛めっき鋼板には、耐食性のみならず色調・外観の均一性が要求される。純亜鉛めっき鋼板の外観は主として電析亜鉛の結晶形態（大きさ、形、表面凹凸）並びに結晶配向に依存するが、これらはめっき浴組成をはじめとする電解条件により大きく影響されると報告されている¹⁻⁴。また鋼板の結晶方位及びプレめっきが電析亜鉛形態に与える影響に関する報告もある⁵⁻⁷。

一方、鋼板添加元素の一部は焼鈍過程で鋼板表層に偏析するため、これが電析亜鉛の結晶形態に影響を与えると考えられるが詳細を検討した報告は無い。これは通常の冷延鋼板においては元素偏析に加えて、例えば鋼板表面に凹凸があり、これらの影響が互いに交絡してしまう結果、正確な評価が困難なためと推測される。そこで本研究では、エレクトロニクス分野で用いられているイオン注入法を適用し、特定の元素を注入した元素偏析モデル鉄基板を作成し、特定元素がめっき亜鉛結晶形態および電析反応へ与える影響について検討した。

一方、鷲山らは硫酸酸性の亜鉛めっき浴を用いた実験で、電流密度が低く、まためっき液流速が高い程、析出亜鉛の配向は基底面である $\text{Zn}(00\cdot2)$ に優先すると電解条件の影響を述べている⁴。同様の傾向は Yim らによっても報告されており、彼らは特に電流密度の影響が大きいと述べている⁸。また Lindsay は回転シリンダー状の鉄基板に電気亜鉛めっきを行ない、結晶配向がシリンダーの回転速度と電流密度の影響を受けると述べている³。これらの報告では、めっき液中の亜鉛イオンの物質移動を促進する操作、すなわち濃度過電圧を減少させると電析亜鉛層は $\text{Zn}(00\cdot2)$ へ配向を強めることは述べられているが、電解槽内のめっき浴の流動条件を把握し、電流密度と流動条件の双方が電析亜鉛の結晶配向へ与える影響を定量的に評価したものではない。そこで、第 2 章の後半では亜鉛めっき時の電解条件がめっき皮膜の結晶配向に与える影響を調査し、電流密度とカソード濃度境界層厚さから計算される濃度過電圧によりめっき亜鉛の結晶配向性が統一的に整理出来ることを明らかにした。さらに亜鉛めっきと水素ガス発生が競合する条件下でのシミュレーション計算を行ない、電析時の推定電極電位と結晶配向が極めて良好な対応関係を示すことを明らかにした。

2-2 鋼板の表面組成がめっき亜鉛結晶配向に与える影響

2-2-1 実験方法

2-2-1-1 元素偏析モデル鉄基板の作成

元素注入モデル鉄基板を次の手順で作成した。市販の純鉄板(純度 99.99 %、厚さ 1 mm)を 0.1 μm のコロイダルシリカで鏡面研磨した後、真空下で温度 730 $^{\circ}\text{C}$ 、5 分間の歪取り焼鈍を行なった。その後、イオン注入法により加速電圧 100 keV で特定元素を純鉄板表面へ注入した。この時、深さ方向への注入元素の最大濃度(ピーク濃度)が所定の値になるように、イオン注入量を $2.8 \times 10^{16} \sim 7.0 \times 10^{17} \text{ ions/m}^2$ の範囲で調整した。

本研究で採用した注入元素は炭素、珪素、リン、硫黄、鉄の 5 種類で、それら元素の注入量及びピーク濃度をまとめて表 2-2-1 に示した。

一般的に元素を表面濃度 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ ions/m}^2$ 程度注入すると、基板表面に格子欠陥及び金属間化合物等が生じることが報告されている⁸⁻¹⁰。本実験で採用した注入量は $10^{16} \sim 10^{17} \text{ ions/m}^2$ であり、2~3 桁低いためそのような欠陥発生への心配は無いと思われるが、注入による損傷の影響を評価するため純鉄板に鉄を注入した試料も作成した。

表 2-2-1 注入イオン量と注入元素の最大濃度

Element	Ion-bombarded amount (ions/m^2)	Peak concentration (at%)
C	7.0×10^{16} 、 3.5×10^{17} 、 7.0×10^{17}	0.1、0.5、1.0
Si	7.0×10^{16} 、 3.5×10^{17} 、 7.0×10^{17}	0.1、0.5、1.0
P	3.3×10^{16} 、 6.5×10^{16} 、 3.3×10^{17} 、 6.5×10^{17}	0.05、0.1、0.5、1.0
S	2.8×10^{16} 、 5.5×10^{16} 、 2.8×10^{17} 、 5.5×10^{17}	0.05、0.1、0.5、1.0
Fe	3.2×10^{16} 、 6.4×10^{16} 、 3.2×10^{17}	0.1、0.5、1.0

また本研究では図 2-2-1 に示す 2 種類の幾何形状のモデル鉄基板を作成した。すなわち 0.1 mm 厚のステンレス箔をマスクに用い、40 mm 角の厚さ 1.0 mm 純鉄板の特定部位 (図中で線状に表示した部位) にのみに元素を注入し、亜鉛めっき後の表面外観並びにめっき亜鉛の結晶形態を観察するための基板(a)と、10 mm 角の厚さ 1.0 mm 純鉄板全面に元素を注入し、特定元素の存在が亜鉛めっきの電気化学的特性に与える影響を調査するための基板(b)である。さらに、このようにして作成した基板と、これを 10 wt% 硫酸水溶液を用い室温で約 2 秒間酸洗した基板を AFM (原子間力顕微鏡) で観察し表面の凹凸を評価した。また SIMS を用いて深さ方向の注入元素濃度分布を測定した。

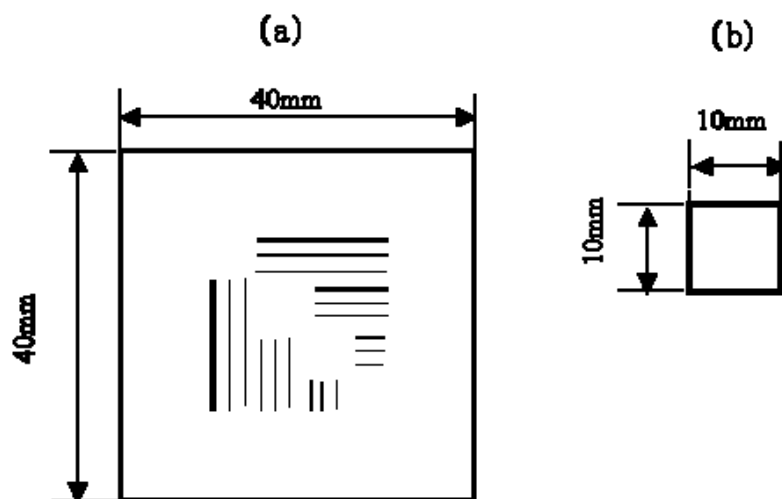


図 2-2-1 元素注入基板の幾何形状.

(a) 特定部位へ元素注入した鉄基板、(b) 全面に元素注した鉄基板

2-2-1-2 めっき亜鉛皮膜の観察ならびに結晶配向の解析

電気亜鉛めっき皮膜の作成には、図 2-2-2 に示すめっき液循環型の電解装置を用いた。鉄基板をカソードに、一方、白金めっきしたチタン板をアノードとし、それらを極間距離 10 mm で水平に対向させるように配置した。基板(a)を 10 wt% 硫酸水溶液で約 2 秒間酸洗した後、これに表 2-2-2 に示す電解条件下で亜鉛めっきを施した。電解は鉄鋼産業での鋼板上への電気亜鉛めっきを想定し、高電流密度・高めっき液流速にて行った。めっき後、基板を素早く電解槽から取り出し、水洗・乾燥したのち、目視による外観観察を行なうとともに、SEM による亜鉛析出層のミクロ形態観察を行なった。一方、基板(b)も同一条件下で亜鉛めっきを実施した後、X 線回折法 (Cu-K α 線: 40 kV、150 mA) により亜鉛析出層の結晶配向を調査した。

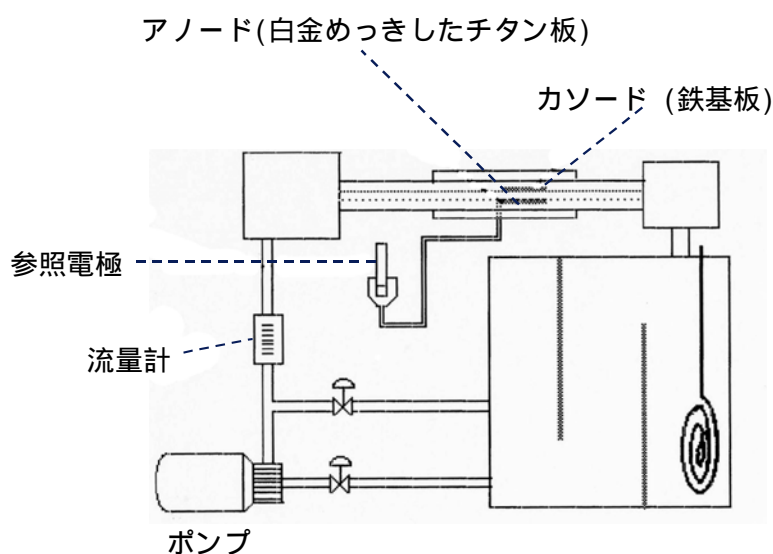


図 2-2-2 めっき液循環型電解装置の模式図

表 2-2-2 電解条件

電解槽	めっき液循環型電解装置
めっき液	(組成) $\text{ZnSO}_4 = 1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ $\text{pH} = 1.2$ (H_2SO_4 で調製) 温度 = 50°C
めっき液流速	1.0 m/s
電 流 密 度	$0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$
通 電 量	$3 \times 10^4 \text{ C/m}^2$

2-2-1-3 電気化学測定

鉄基板表面にイオン注入した各種元素が亜鉛電析挙動に及ぼす影響を調査するため、表 2-2-2 に示す条件下で基板(b)に亜鉛めっきを行った際の基板電極電位の経時変化を測定した。すなわち硫酸亜鉛-硫酸ナトリウム水溶液に鉄基板を浸漬し、電極電位を $E = -0.8 \text{ V vs. SCE}$ に保った状態から、電流密度 $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で亜鉛の定電流めっきを開始させ、その後の電極電位を 0.3 秒間隔で継続的に測定した。採用した電流密度を考慮し、実験前に交流インピーダンス法 (印加交流電圧 30 mV、周波数 65000 ~ 100 Hz) を用いてめっき液の電気抵抗を測定し、その値を用い鉄基板の電極電位を IR 補正した。

一方、亜鉛めっきに大きな影響を与えられとされる水素ガスの同時発生挙動を調べるため、同じ鉄基板を用いてめっき浴から硫酸亜鉛を除いた溶液、すなわち $\text{pH} = 1.2$ の $7 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ 硫酸ナトリウム水溶液を用いて基板の電位を速度 10 mV/s、電位範囲 $-1.6 \sim -1.0 \text{ V vs. SCE}$ に渡って基板電位を走査し電流 - 電位曲線を求めた。

2-2-2 結果と考察

2-2-2-1 注入元素濃度プロファイルと鉄基板の表面状況

鉄基板表面に偏析する元素が亜鉛めっきに与える影響を調べる際、重要なポイントは基板表面の元素濃度が目的とする値になっていること、ならびに基板表面の凹凸が一定であることである。図 2-2-3(a)に最大注入珪素濃度 0.5 at%を目標として作成した元素偏析基板の表面から深さ方向の珪素濃度プロファイルを SIMS により測定した結果を示す。表面から約 650 の位置に 0.46 at%Si の濃度ピークが存在する。同一基板を 10 wt% 硫酸水溶液で約 2 秒間、酸洗した後の SIMS 測定結果を図 2-2-3(b)に示す。酸洗を行うと鉄基板中の最大珪素濃度はほぼ表面に位置する。

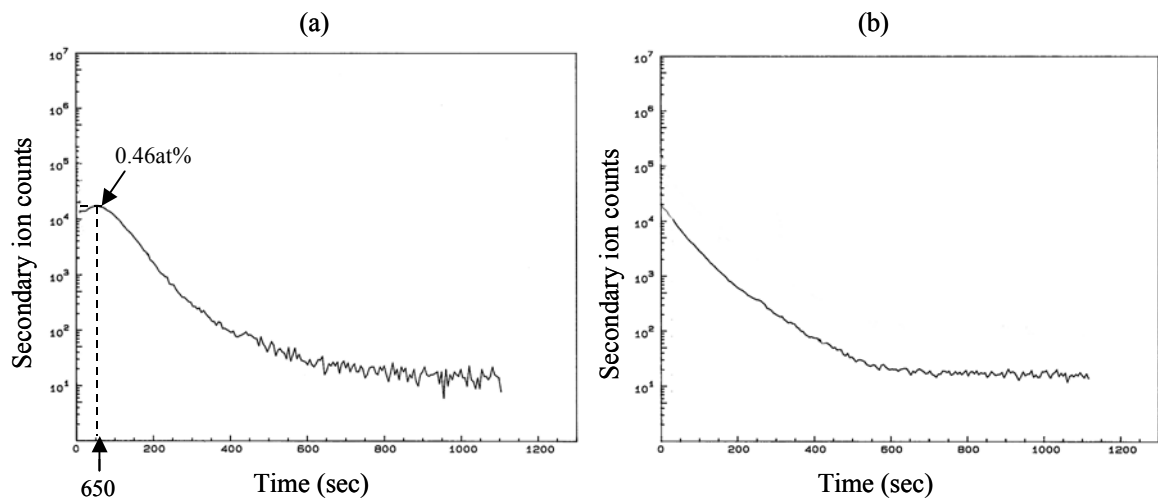


図 2-2-3 Si をイオン注入した鉄基板表面近傍の Si 濃度分布
(a) イオン注入直後、(b) イオン注入後酸洗実施

写真 2-2-1 に鉄基板並びに濃度 1.0 at% を目標として珪素注入した鉄基板の酸洗前後の AFM による表面観察結果を示す。元素注入により表面の凹凸は増加するが酸洗処理を施すことで、元の鉄基板のそれとはほぼ同等になる。図 2-2-3 の結果と合わせ考えると元素注入基板を酸洗すれば、表面凹凸が元の鉄基板と同等で、表面の元素濃度を所定の値に制御した基板が作成できる。

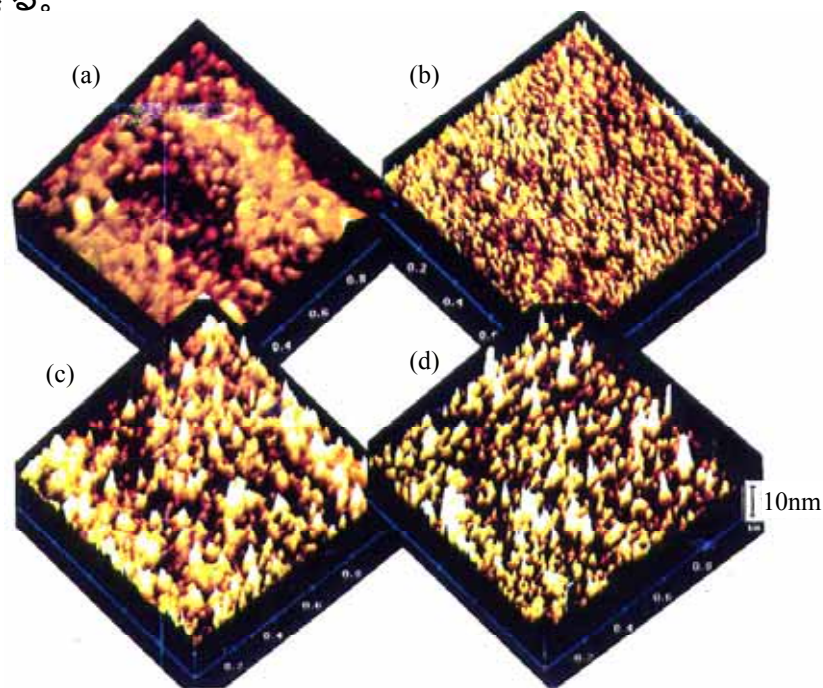


写真 2-2-1 鉄基板表面の AFM 像

- (a) 純鉄基板 (無処理)、(b) 1 at% Si 注入基板 (無処理)
(c) 純鉄基板 (酸洗後)、(d) 1 at% Si 注入基板 (酸洗後)

2-2-2-2 めっき亜鉛の外観と結晶の形態および配向

基板(a)に電流密度 $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、通電量 $3 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ の条件で定電流亜鉛めっきを行なった際のめっき外観を写真 2-2-2 に示す。珪素や炭素を注入した基板では、それらの最大注入濃度が 0.5 at%以上になると注入部のめっき亜鉛の外観が変化し、注入濃度の上昇とともに、元素注入の無い領域との外観差が大きくなる。一方、燐、硫黄、あるいは鉄を注入した基板ではめっき亜鉛に変化はなく、基板全面が均一な外観を呈した。

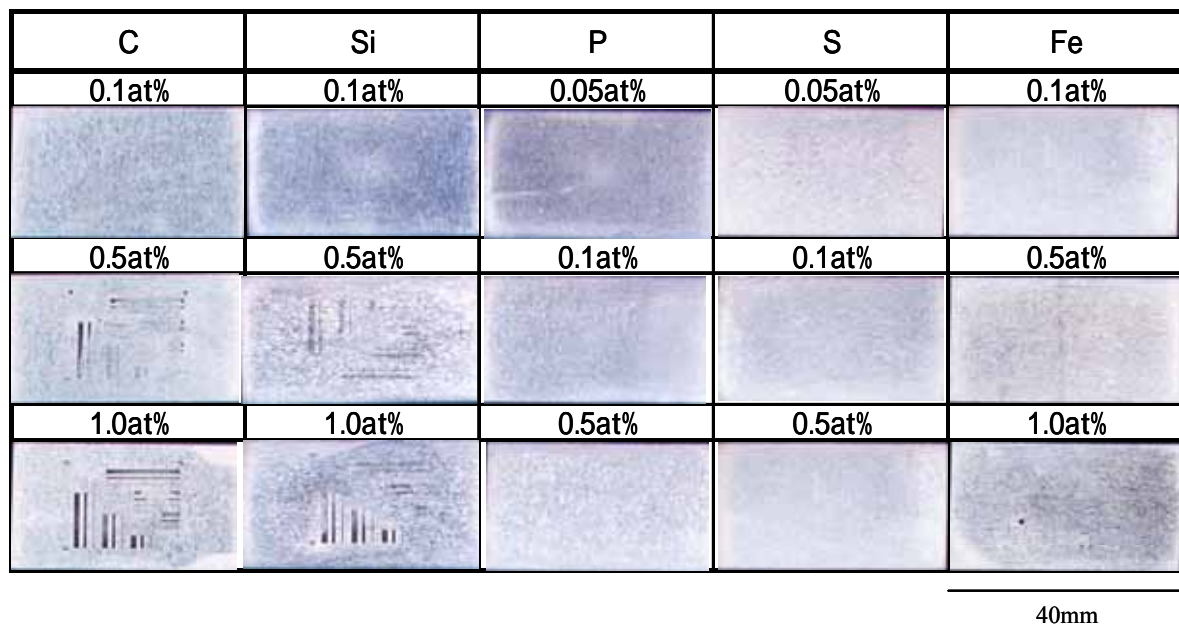


写真 2-2-2 元素注入鉄基板上のめっき亜鉛の外観

写真 2-2-3 にめっき亜鉛のミクロ組織に与える注入珪素濃度の影響を示す。観察領域は写真 2-2-2 に示した鉄基板表面の珪素注入を施した部分である。珪素注入の無い領域では亜鉛六方晶の基底面が鉄基板に平行なめっき亜鉛析出物であるのに対し、珪素濃度の上昇につれ薄片状の析出物へと変化する。同様の結果は炭素注入した基板にも認められた。しかし、燐や硫黄を注入した基板には、注入元素濃度を上昇させても、めっき亜鉛析出物の結晶形態に変化は認められなかった。一方、図 2-2-4 はめっき亜鉛析出物の結晶配向へ与える注入珪素濃度の影響を示したもので、元素注入がないと基底面 $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ に優先配向するめっき亜鉛が、注入珪素濃度の上昇とともに高指数面 $\text{Zn}(10 \cdot 1)$ 及び $\text{Zn}(10 \cdot 3)$ への配向を増大させる方向へ変化することがわかる。

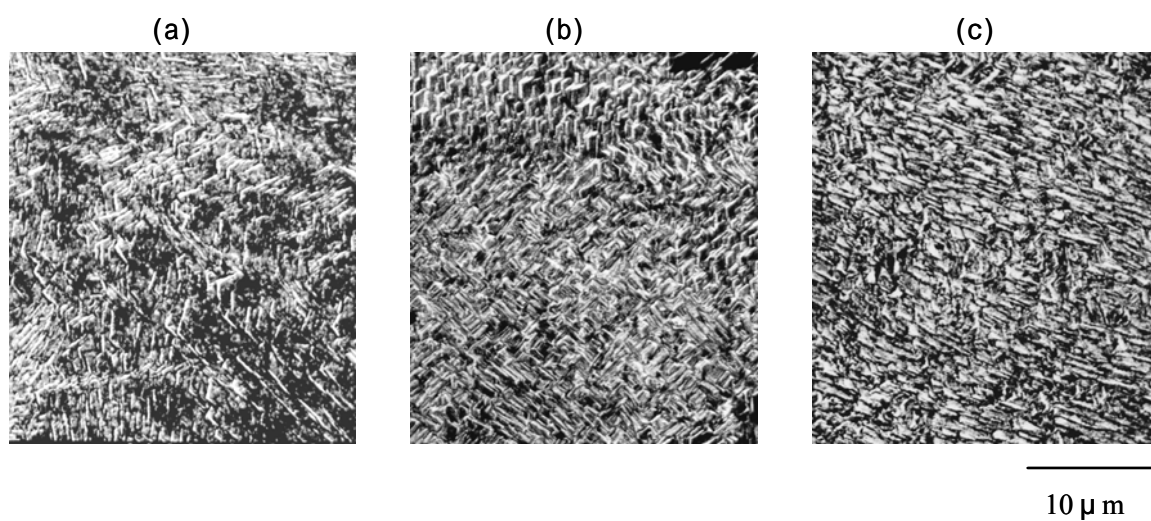


写真 2-2-3 Si 注入に伴うめっき亜鉛析出物の結晶形態変化

(a) Si = 0 at% (元素注入無し) 、(b) Si = 0.5 at% 、(c) Si = 1.0 at%

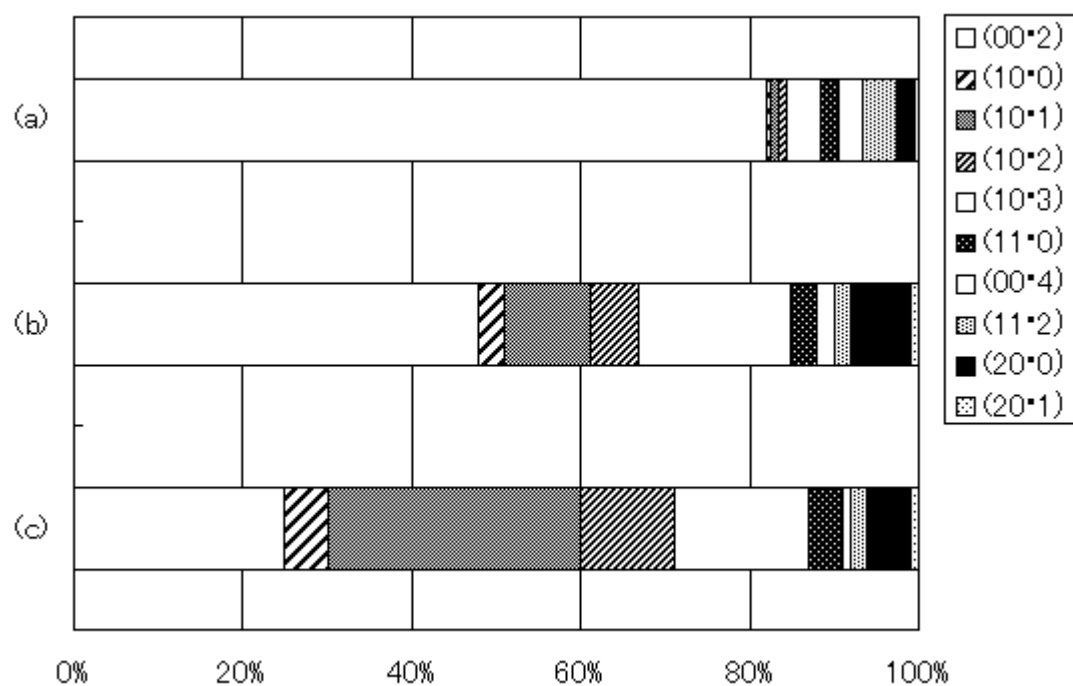


図 2-2-4 めっき亜鉛析出物の結晶配向へ与える注入 Si 濃度の影響

(a) Si = 0 at% (元素注入無し) 、(b) Si = 0.5 at% 、(c) Si = 1.0 at%

2-2-2-3 亜鉛めっき時の電気化学的特徴

種々の元素を鉄基板全面に注入した基板(b)に、電流密度 $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で定電流亜鉛めっきを行なった際の電極電位の経時変化を図 2-2-5 に示す。いずれの基板を用いた場合にも電極電位はめっき初期に最も卑な電位を示し、時間の経過とともに貴な方向にシフトしている。これは亜鉛めっきの進行とともにめっき面表面の凹凸が増加し、結果として真の電流密度が低下するためと推定される。注入元素の種類に注目すると、めっき外観や結晶配向に影響しない硫黄や燐では、電極電位の経時変化が元の鉄基板のそれと殆ど同一であるのに対し、それらに影響する珪素や炭素では、他より卑な電極電位からめっきが開始し、めっき初期に大きく貴な方向へシフトする。すなわちめっき初期に大きな過電圧を必要とする傾向がある。一方、図 2-2-6 は鉄基板の亜鉛めっき時の電極電位の経時変化に及ぼす注入珪素濃度の影響を示したものである。注入珪素濃度の増加とともに上記の傾向がより顕著になることがわかる。

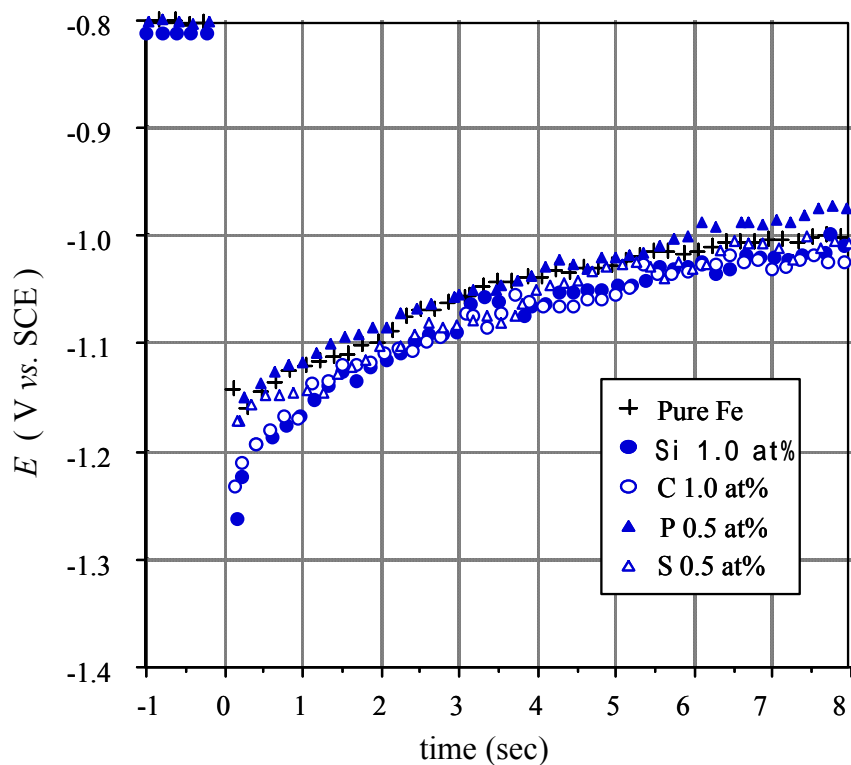


図 2-2-5 各種元素注入鉄基板の亜鉛めっき時の電極電位の経時変化

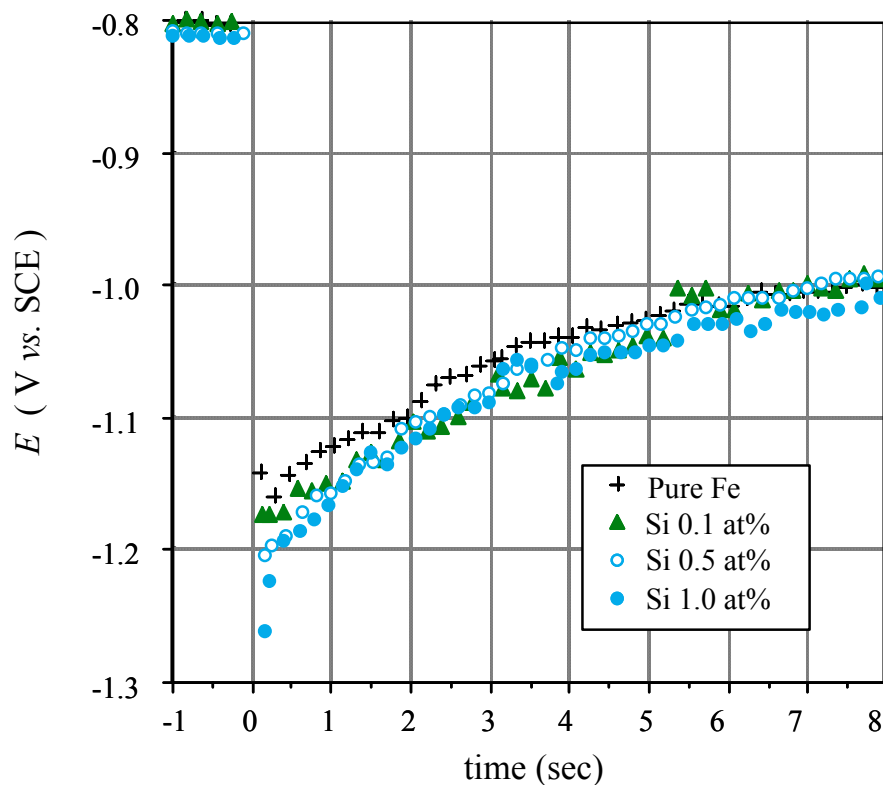


図 2-2-6 亜鉛めっき時の電極電位の経時変化に及ぼす注入珪素濃度の影響

珪素あるいは燐を注入した鉄基板上での水素ガス発生反応の電流 - 位曲線を図 2-2-7 に示す。同図には参考のため純鉄の結果も合わせ示した。図から明らかなように、定電流亜鉛めっき時の電極電位の経時変化に影響を及ぼした珪素の存在は水素ガス発生反応を抑制するが、電位の経時変化に影響を与えなかった燐は水素ガス発生に殆ど影響しなかった。

上記の知見を纏めると次のようになる。鉄基板に珪素や炭素が存在すると亜鉛めっきに影響を及ぼし、めっき亜鉛結晶の優先配向が基底面から高指数面へと変化する。それに伴い定電流亜鉛めっき時の電極電位は、それらの元素が存在しない場合より、卑な方向にシフトする。すなわちめっきの過電圧が増大する。

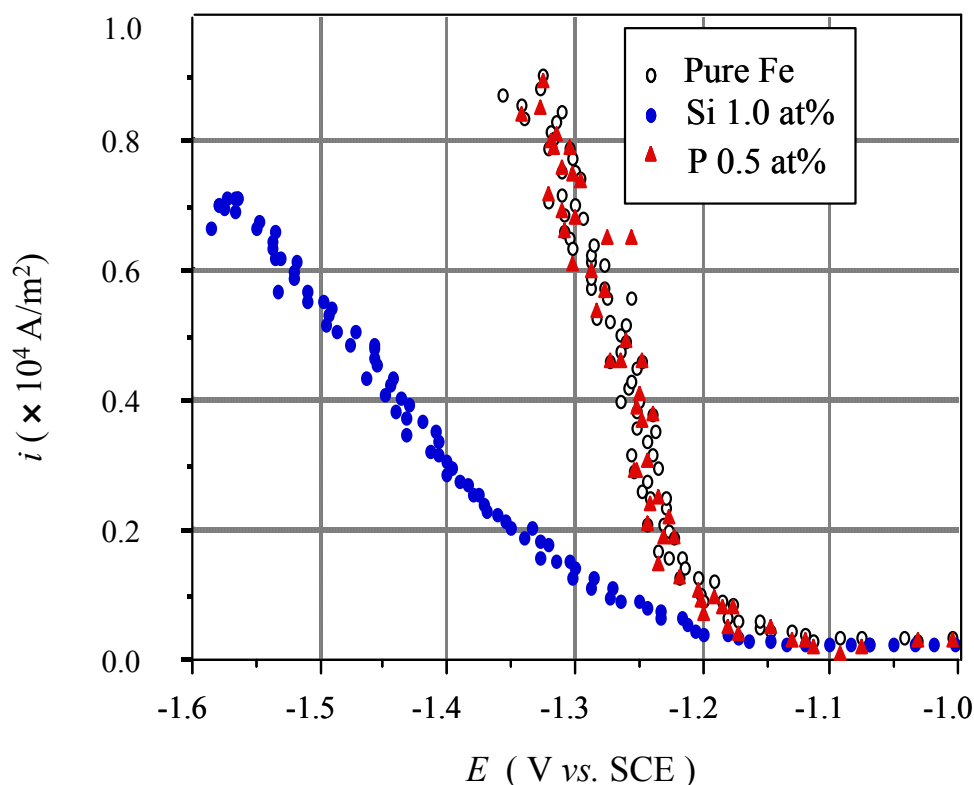


図 2-2-7 鉄基板上での水素ガス発生反応に及ぼすイオン注入した珪素、燐の影響

これらの現象は稠密六方構造をもつ亜鉛電析時の過電圧と結晶配向との関係について Pangrov が提案した¹¹ 低過電圧時には基底面である $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ が優先析出し、過電圧が上昇するにつれ $\text{Zn}(10 \cdot 3)$ 、 $\text{Zn}(10 \cdot 1)$ へと配向が変化するという説明と一致している。

さらに、特定元素が表面に存在する鉄基板への亜鉛電析時の過電圧増大に関しては、同時に進行する水素ガス発生反応を考える必要がある。水素ガス発生反応そのものは、鋼板表面の濃度境界層内の pH 上昇と水酸化亜鉛生成¹²、発生気泡の表面からの離脱による物質移動促進¹³、吸着水素原子による表面拡散阻害¹⁴ などを通して亜鉛電析に大きな影響を与え、電析亜鉛の結晶形態とも深い関係があると考えられる。すなわち炭素や珪素が鉄基板表面に存在すると水素ガス発生反応が抑制され、その結果電極表面の pH 上昇が抑制され、亜鉛電析の反応中間体 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の生成が阻害されるため、より大きな駆動力、つまりより大きな過電圧が必要となったと考えられる。Epelboin¹⁵ は $1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 - 1.5 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$ 溶液からの電流密度 100 A/m^2 の亜鉛電析反応の過電圧の pH 依存性を調べ、pH 2 では pH 4.3 に比べ過電圧が約 30 mV 大きくなることを報告している。さらに pH 4.3 では自己触媒反応 $\text{Zn}^{2+} + \text{Zn}_{\text{ad}}^+ + e = 2\text{Zn}_{\text{ad}}^+$ が進行するが、pH 2.0 ではこの反応は起こらないと述べている。電極近傍の濃度境界層内の物質移動の観点から考えると、水素ガス発生反応が進行すると、水素ガス気泡の電極からの離脱により境界層内の物質移動は促進される

¹²。しかし、基板表面に水素ガス発生を抑制する元素が存在すると、境界層内の物質移動が相対的に抑制され、その結果濃度分極し易いと考えられる。

2-2-3 結 言

鋼板添加元素の一部は焼鈍過程で鋼板表層に偏析し、これがめっき亜鉛の結晶形態に影響を与えるが、鋼板表面の凹凸の影響と互いに交絡してしまうことが多い。本研究では、エレクトロニクス分野で用いられているイオン注入法により特定元素を注入すると共に、適当な酸洗法により表面凹凸も制御した元素偏析モデル鉄基板の作成に成功した。この鉄基板を用いて特定元素がめっき亜鉛の結晶形態および電気化学的挙動へ与える影響について検討した。

- 1) 表面に燐および硫黄を注入した鉄基板上のめっき亜鉛の外観は純鉄上へのめっき亜鉛のそれと同じであり、析出形態に影響しない。しかし、鉄基板表面への炭素および珪素の注入はめっき亜鉛の外観に変化をもたらし、その程度はそれら元素濃度の上昇とともに大きくなった。
- 2) 珪素を注入した鉄基板上のめっき亜鉛の外観変化は析出物の結晶優先配向が純鉄基板の場合の $Zn(00 \cdot 2)$ 面から、珪素注入により $Zn(10 \cdot 1)$ および $Zn(10 \cdot 3)$ に変化したためである。
- 3) 元素偏析モデル鉄基板への定電流亜鉛めっき時の基板電極電位は時間の経過と共に貴な方向にシフトする。めっき亜鉛の外観に影響しない燐および硫黄が鉄基板表面に存在しても、基板電極電位の経時変化は純鉄のそれと同じである。しかし、外観に影響を与える珪素および炭素が存在すると、基板電極電位が卑な方向にシフトし、これはめっき初期に著しい。また電極電位のシフト量は注入元素濃度に依存する。

2-3 電解条件がめっき亜鉛の結晶配向に及ぼす影響

2-3-1 実験方法

2-3-1-1 電気亜鉛めっき

電気亜鉛めっき皮膜の作成に際しては前節 2-2-1 の図 2-2-2 に示しためっき液循環型の電解装置を用いた。アルカリ脱脂と硫酸酸洗した冷延鋼板（めっき部分：218 mm × 100 mm）を極間距離 10 mm でアノード（白金めっきしたチタン板）に対向して水平に設置した。めっき液である ZnSO_4 - Na_2SO_4 水溶液を流動させた状態で表 2-3-1 に示した条件で電気亜鉛めっきを施した。所定の通電量に達した後、亜鉛めっき鋼板をめっき液から素早く取り出し、水洗・乾燥した。その後 SEM を用いた亜鉛めっき層のミクロ形態観察を行うと共に、結晶配向を X 線回折法（Cu-K α 線：40 kV、150 mA）で調べた。また電析亜鉛量を蛍光 X 線で測定し全通電量のうち亜鉛の電析に用いられた電気量を求め、後述するシミュレーション計算に用いた。

表 2-3-1 電解条件

電解槽	水平電極、めっき液循環型
めっき液	(組成) $\text{ZnSO}_4 = 0.5, 1.0, 1.5 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ pH = 1.2 (H_2SO_4 で調製) 温度 = 50 °C
めっき液流速	0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 m/s
電 流 密 度	$0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$
通 電 量	$6 \times 10^4 \text{ C/m}^2$

2-3-1-2 電流-電位曲線の測定

めっき液循環型の電解装置内でのめっき液流動条件とめっき基板近傍の物質移動の関係を把握するため、 $0.02 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ Cu SO_4 - $0.5 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ Na_2SO_4 水溶液の白金上での電流 - 電位曲線の測定を行った。使用した白金電極は面積 $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 、厚さ 0.5 mm の円形白金板を、亜鉛めっきに用いた冷延鋼板と同一サイズの塩化ビニール板（厚さ 0.7 mm）の中央部に埋め込んだものである。銀 - 塩化銀参照電極を用い、白金電極の電位を + 200 mV vs. Ag/AgCl から卑な方向に速度 10 mV/s で走引し、得られた電流 - 電位曲線から Cu^{2+} イオン還元反応の拡散限界電流を決定した。

2-3-2 結 果

2-3-2-1 電解条件とめっき亜鉛の結晶形態

写真 2-3-1 に pH 1.2 の $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4 - 0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて、温度 50°C 、通電量 $6 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ の条件下で亜鉛めっきを行った際の、めっき液流速と電流密度がめっき亜鉛の結晶形態へ及ぼす影響を示す。めっき液流速 1.0 m/s の時には、電流密度 $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ において亜鉛稠密六方晶の基底面である六角形板状結晶が鋼板表面にほぼ平行に析出しているが、電流密度が $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、さらに $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ と増加すると、鋼板表面に直立した積層板集合結晶に変化する。めっき液流速を 2.0 m/s に増加すると、六角形板状結晶の状態がより高い電流密度域 $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2 \sim 2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ まで継続する。また、写真は省略するがめっき液の硫酸亜鉛濃度が増加すると、より高電流密度域まで六角板状結晶の状態が保持される傾向が観察された。

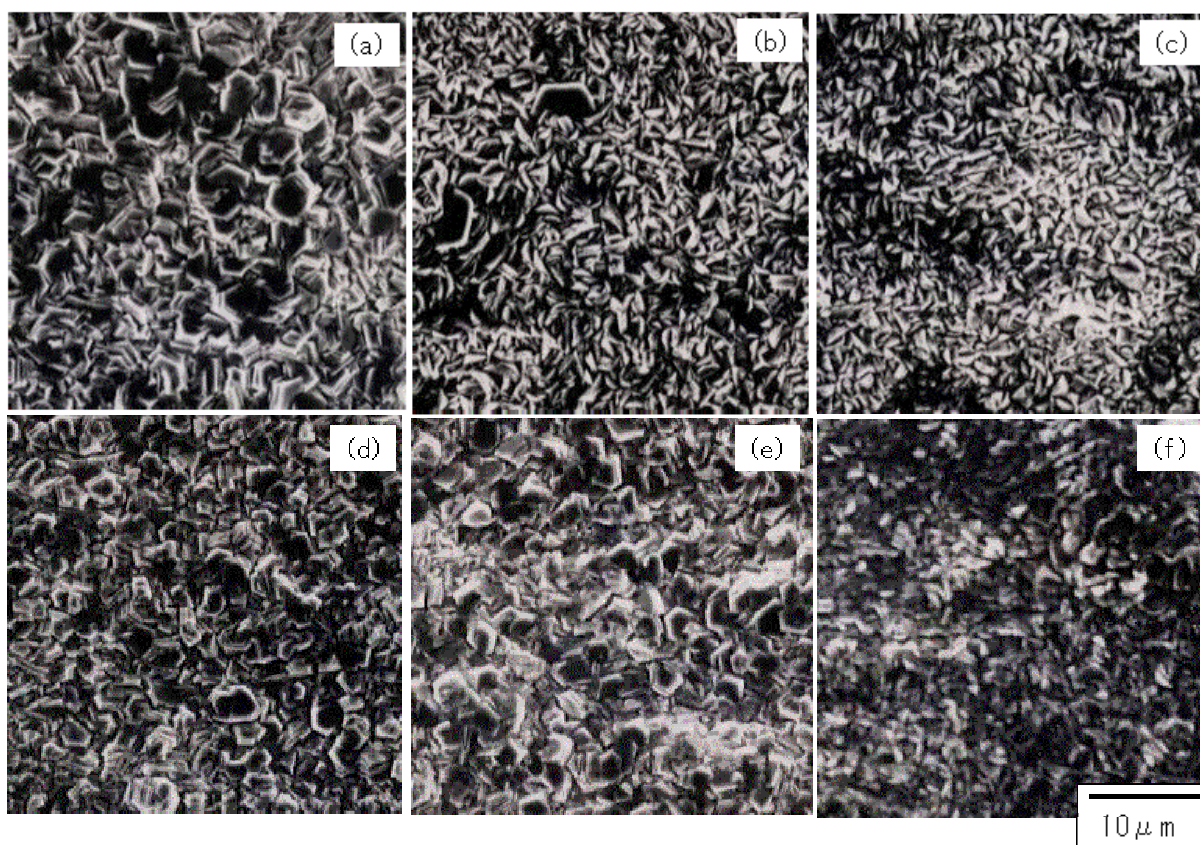


写真 2-3-1 種々のめっき液流速および電流密度で得られるめっき亜鉛表面の SEM 像

めっき液流速および電流密度：

めっき液流速 1.0 m/s ： 電流密度 (a) $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、(b) $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、(c) $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$

めっき液流速 2.0 m/s ： 電流密度 (d) $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、(e) $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、(f) $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$

電解液 ： $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4 - 0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、pH 1.2

2-3-2-2 電解条件とめっき亜鉛の結晶配向

図 2-3-1 に pH 1.2 の $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4 - 0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて、温度 50°C 、通電量 $6 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ でめっき液流速を 1.0 m/s に保ち、種々の電流密度の定電流亜鉛めっきを行って得られるめっき亜鉛の結晶配向性を、各面からの X 線回折強度百分率を用いて示す。ここでいうある面の回折強度百分率とは、めっき亜鉛皮膜中の各配向面の回折強度の総和に対するその面の回折強度の百分率を意味する。電流密度 $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ では亜鉛稠密六方晶の基底面 $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ が優先的に析出し、電流密度が増加するとともに配向面 $\text{Zn}(10 \cdot 1)$ と $\text{Zn}(10 \cdot 3)$ の割合が増大する。

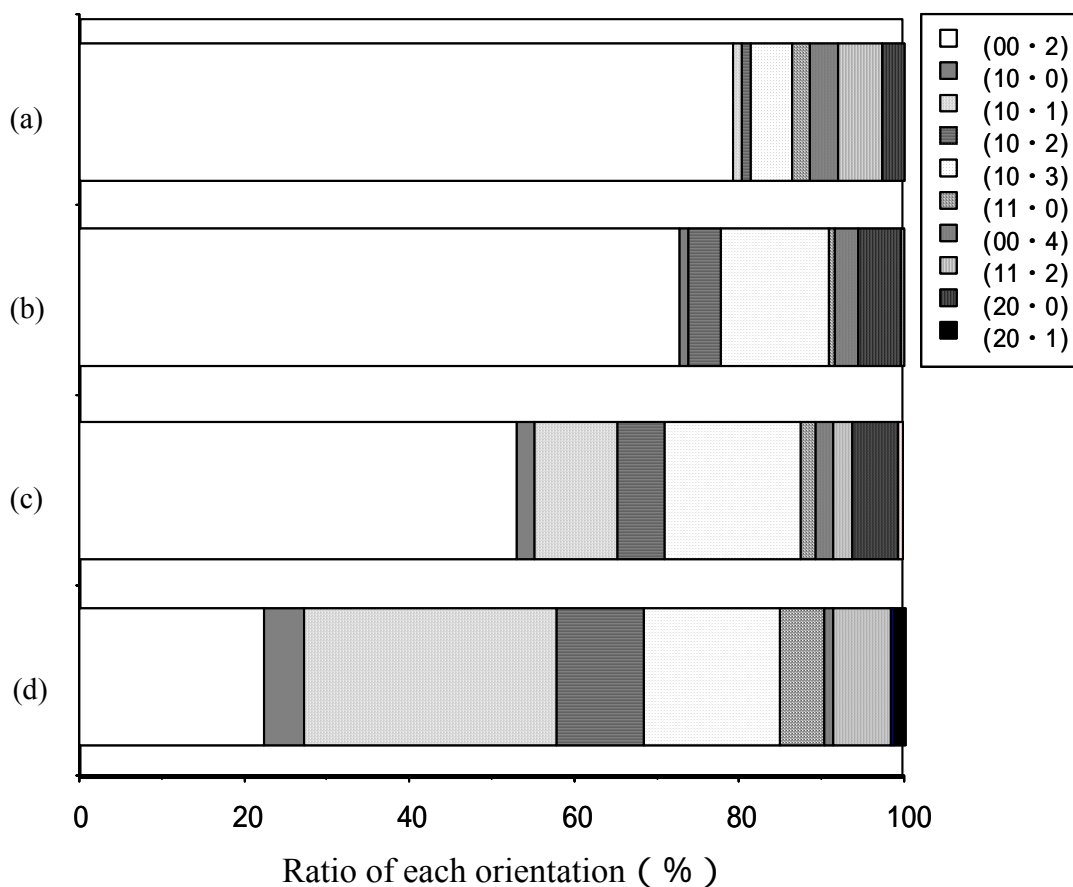


図 2-3-1 電流密度とめっき亜鉛の結晶配向の関係.

めっき液流速 1.0 m/s

電解液 : $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4 - 0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、pH 1.2

電流密度 : (a) $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、(b) $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$

(c) $1.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 、(d) $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$

種々の電流密度で得られるめっき亜鉛の $\text{Zn}(00\cdot2)$ 面の X 線回折強度百分率をめっき液流速に対してプロットし図 2-3-2 に示した。めっき液流速が大きく、また電流密度が低いほど $\text{Zn}(00\cdot2)$ 面の回折強度百分率は高く保たれる。また、電流密度が高いほど $\text{Zn}(00\cdot2)$ 面のピーク強度百分率のめっき液流速依存性が大きい。図 2-3-3 には硫酸亜鉛濃度と $\text{Zn}(00\cdot2)$ 面の X 線回折強度百分率の関係を示すが、硫酸亜鉛濃度が高いほど、より高電流密度領域まで $\text{Zn}(00\cdot2)$ 面の百分率が高く保たれることがわかる。

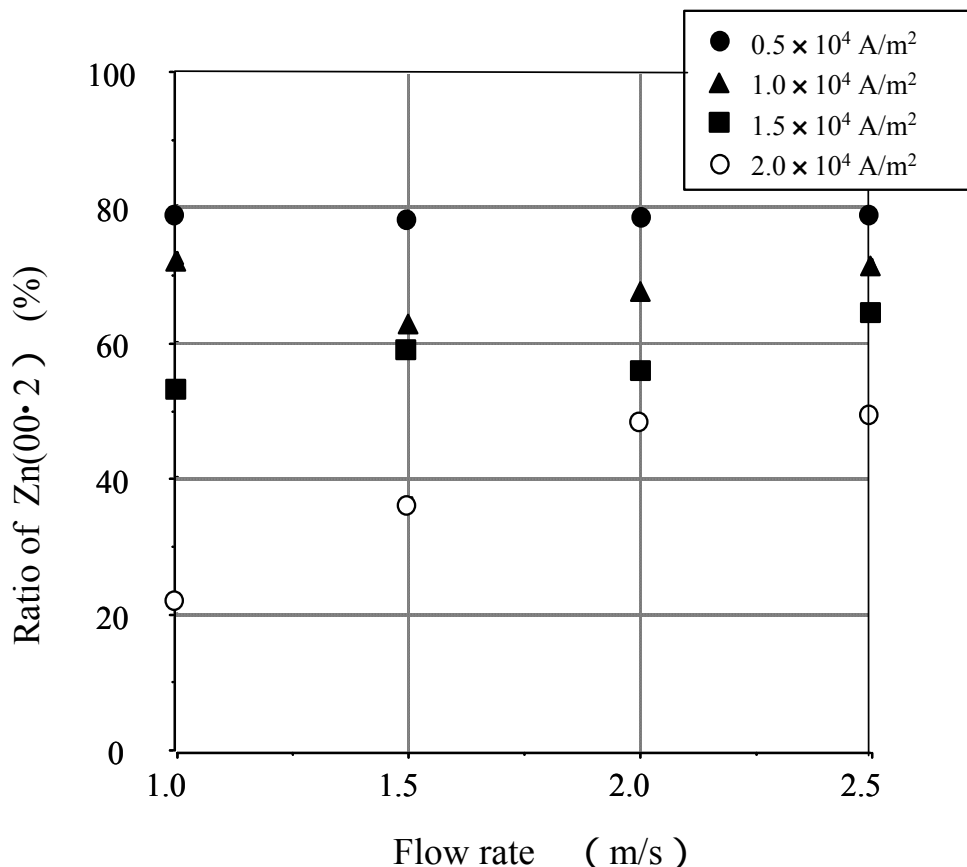


図 2-3-2 種々のめっき電流密度における $\text{Zn}(00\cdot2)$ 面の X 線回折強度百分率のめっき液流速依存性.

電解液 : $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$ - $0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、 pH 1.2

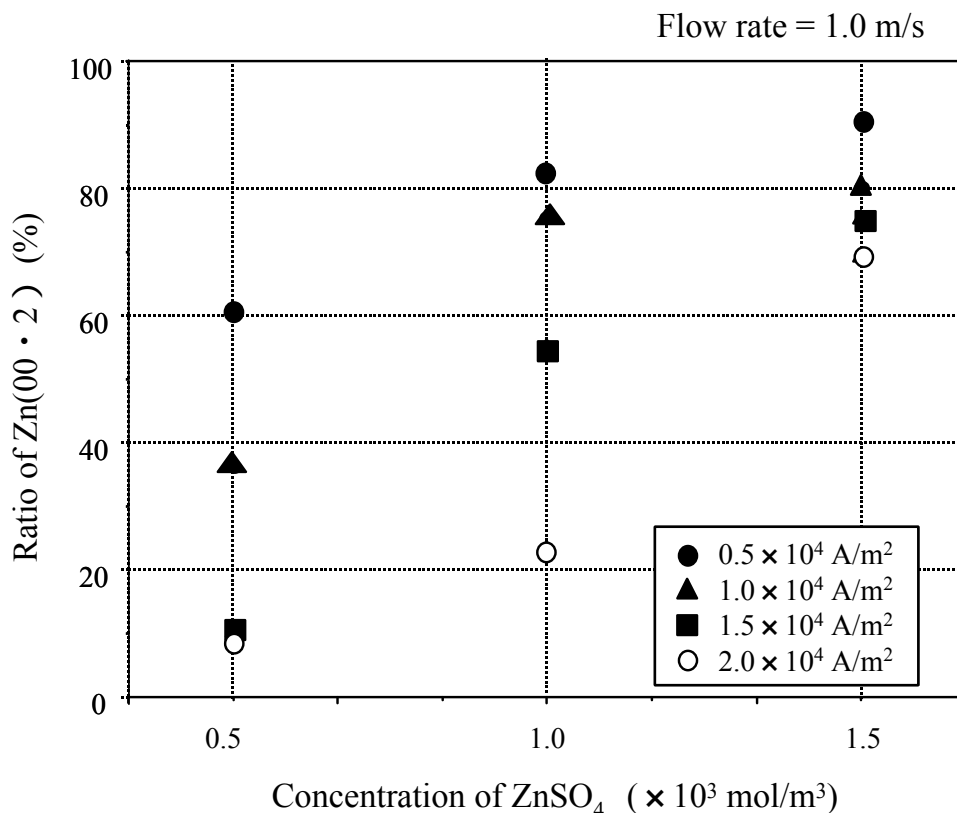


図 2-3-3 種々のめっき電流密度における Zn(00・2)面の X 線回折強度百分率の硫酸亜鉛濃度依存性 (めっき液流速 1.0 m/s)

2-3-3 考 察

2-3-3-1 高速電気亜鉛めっきにおけるめっき亜鉛皮膜の結晶配向性と濃度過電圧

めっき亜鉛の結晶配向はめっき層の成長に伴い変化する。つまり、めっき初期に現れる鉄基板の結晶配向の影響を受けたエピタキシャル成長とそれ以降の主として電析条件によって決まるバルク成長である。亜鉛めっきではめっき層厚が約 1 μm を超えるとバルク成長になり、結晶配向にとって電解条件が支配的になる¹⁶。電気亜鉛めっき鋼板の開発のための本研究では約 3 μm のめっき層厚みを想定しており、亜鉛めっき層の結晶配向は主として電解条件で決定される。

電気めっきプロセスでは多くの因子が電解条件を構成するが、中でも過電圧がめっき亜鉛の結晶配向を決定されている¹¹。一般に、金属の電解析出の過電圧は濃度過電圧、電荷移動過電圧、化学反応過電圧、表面拡散過電圧、核生成過電圧、結晶化過電圧などから構成されると言われているが¹⁷、本研究のように基板の種類、めっき水溶液の種類と濃度を固定し、めっき金属塩濃度とめっき液の流動条件を変化させた条件下では、検討すべき過電圧は濃度過電圧であると考えられる。

一般に金属電析時の濃度過電圧 η_{con} と電析電流密度 i との関係は次式(2-1)で示される¹⁸⁾。

$$\eta_{\text{con}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (2-1)$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 n は放電イオンの電荷数、 F はファラデー定数、 i は電析電流密度、また i_d はイオンの拡散限界電流密度であり次式(2-2)で示される。

$$i_d = nFDc^* / \delta \quad (2-2)$$

ここで D は放電イオンの拡散定数、 c^* は放電イオンの液沖合のイオン濃度、 δ は濃度境界層の有効厚さである。

めっき液が電極基板に沿って流動する環境下では、濃度境界層厚さ δ はめっき液流速 U の関数で、めっき液の流動が層流領域にあれば U の 0.5 乗に、一方乱流域にあれば 0.8 乗に反比例すると報告されている¹⁰⁾。本研究の実験で使用しためっき液循環型電解装置のカソード表面を流れるめっき液の代表的レイノルズ数 $Re = LU/\nu$ は代表長さ $L = 4.55 \times 10^{-3}$ m、平均流速 $U = 1.0$ m/s、めっき液の動粘性係数 $\nu = 1.37 \times 10^{-6}$ m²/s を用いて計算すると約 3300 となる。この値はめっき液の流動状態が層流から乱流への遷移領域にあることを示しており、めっきを実施した装置を用い拡散限界電流のめっき液流速依存性を調べる必要がある。pH 1.2 の亜鉛めっきでは水素ガス発生電流が亜鉛めっき電流に重畳するので、亜鉛イオン還元電流の拡散電流を知るには困難を伴う。そこで水素ガス発生の影響を受けにくい硫酸銅 - 硫酸ナトリウム水溶液を用いて、濃度境界層厚さを調べる実験を行った。

液循環型電解装置を用い 0.02×10^3 mol/m³ CuSO₄ - 0.5×10^3 mol/m³ Na₂SO₄ 水溶液の流速を 0.5、1.0、1.5 m/s と変化させて、白金上でのカソード電流 - 電位曲線を測定した結果を図 2-3-4 に示す。いずれの液流速においても電極電位 $E = 0.1$ V vs. Ag/AgCl から銅イオンの還元電流が立ち上がり、 $E = -0.2$ V 付近までは電位の低下と共に増大するが、それ以上電位が低下しても電流は一定値を示す。この飽和電流は銅イオンの拡散限界電流値である。図からわかるように、この限界電流値は銅イオン濃度が同じであってもめっき液流速が増大すると大きくなる。

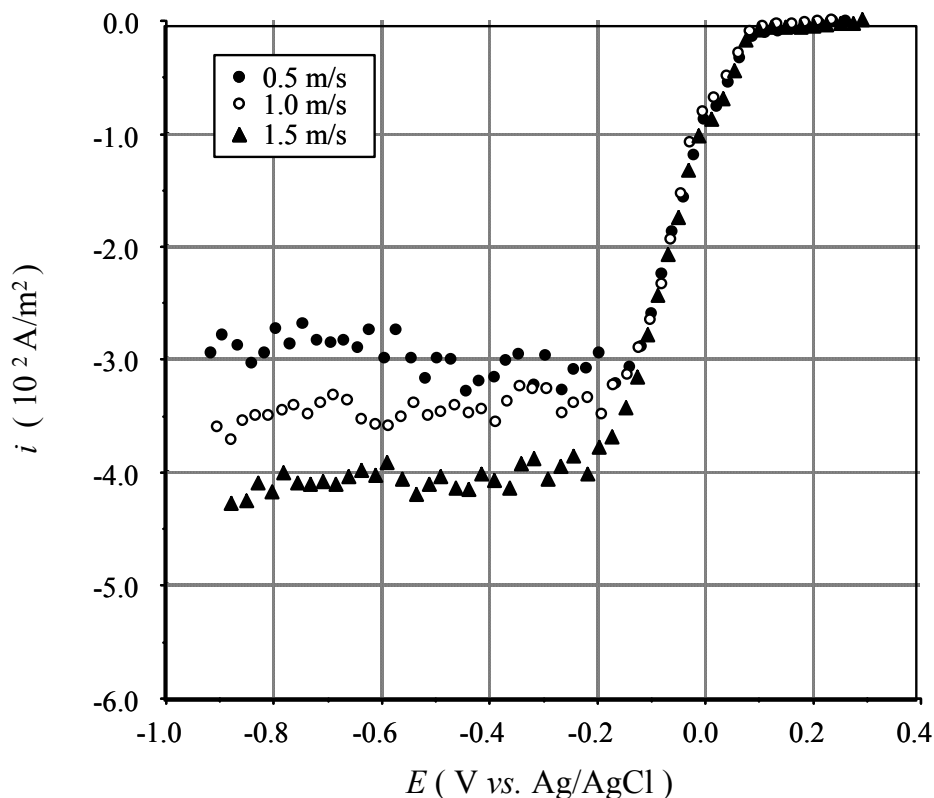


図 2-3-4 カソード分極曲線に及ばすめっき液流速の影響

めっき液流速 : 0.5、1.0、1.5 m/s

電解液 : $0.02 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ CuSO}_4 - 0.5 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

カソード電位走査速度 : 10 mV/s)

上記の硫酸銅 - 硫酸ナトリウム水溶液を用いて液流速範囲 0.5 ~ 2.5 m/s で測定した拡散限界電流密度と液流速の 0.5 乗との関係を図 2-3-5 に示した。両者の間にはほぼ原点を通る直線関係が認められ、本研究のめっき実験条件下ではめっき液の流動状態は層流と考える良い。さらに濃度境界層の有効厚さとめっき液流速との間には次の関係が成立する。

$$\delta = kU^{-0.5} \quad (2-3)$$

ここで k は比例定数、 U は基板表面に沿っためっき液流速である。

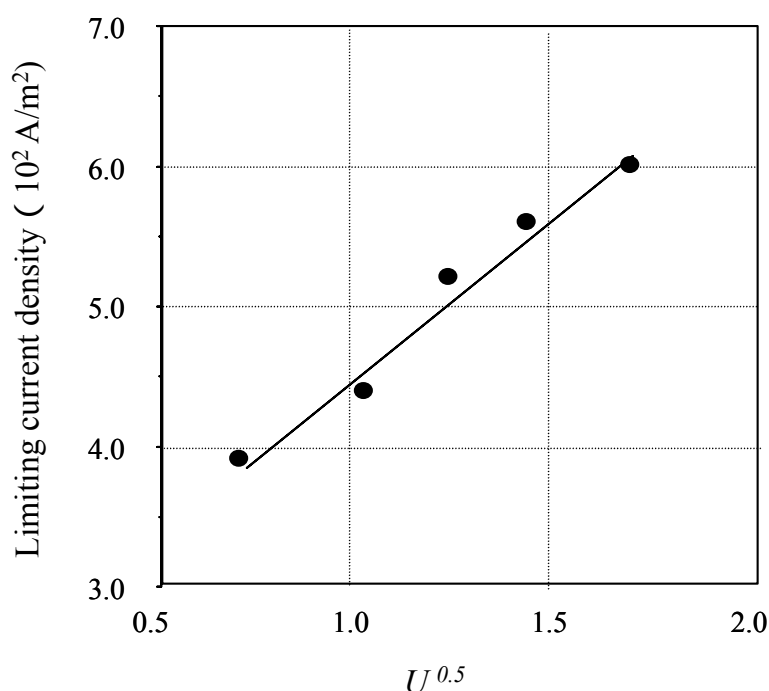


図 2-3-5 拡散限界電流とめっき液流速の関係

上記の硫酸銅 - 硫酸ナトリウム水溶液を用いて決定した濃度境界層有効厚み δ と電解液流速 U との関係を示す式(2-3)を用いて、さまざまな硫酸亜鉛濃度およびめっき液流速条件下の亜鉛めっき時の拡散限界電流密度を計算し、式(2-1)から濃度過電圧の推定を行った。

式(2-3)、(2-1)ならびに(2-2)を用いると、濃度過電圧 η_{con} と亜鉛めっき電流密度 i およびめっき液流速 U との関係は次式(2-4)で示される。

$$\eta_{\text{con}} = A \ln (1 - B i U^{-0.5}) \quad (2-4)$$

ここで A 、 B は定数で $A = RT/nF$ 、 $B = k/nFDc^0$ である。

式(2-4)は、一定亜鉛イオン濃度の下では、亜鉛めっきに対する濃度過電圧 η_{con} はめっきプロセスの処理速度 i とめっき液流速 U のみで決定されることを、さらに $iU^{-0.5}$ の単調増加関数であることを示している。そこで、この項 $iU^{-0.5}$ を濃度過電圧パラメータと定義し以下の考察に使用する。

pH = 1.2 の $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ ZnSO_4 - $0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ Na_2SO_4 水溶液を使用して、いくつかの電流密度で亜鉛めっきを行った時のめっき亜鉛の結晶配向性、すなわち $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ 面百分率と濃度過電圧パラメータとの関係を図 2-3-6 に示した。図からわかるように、両者の間に

は良好な相関があるだけでなく、異なるめっき電流密度の関係が互いに集合して位置している。さらに、濃度過電圧パラメータが小さいほど $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ 面百分率が高く、このパラメータが大きくなると $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ 面百分率は減少することがわかる。以上のように、めっき液流速およびめっき電流密度を変化させた実験から、鋼の高速電気亜鉛めっきにおけるめっき亜鉛の結晶配向性と濃度過電圧の間の定量的関係が得られた。

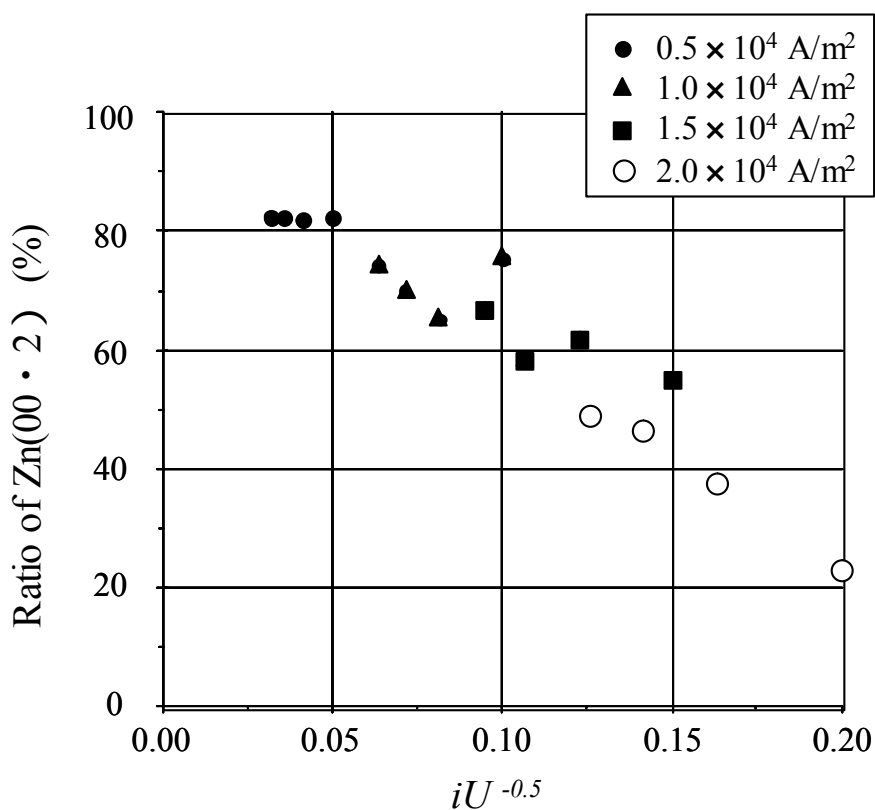


図 2-3-6 鋼の高速電気亜鉛めっきにおける $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ 百分率と $iU^{-0.5}$ との関係.

電解液 : $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$ - $0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{pH} = 1.2$

2-3-3-2 定電流亜鉛めっきにおけるめっき基板電極電位の推定

亜鉛めっきにおけるめっき亜鉛の結晶配向性と濃度過電圧の関係をさらに定量的に考察するため、定電流亜鉛めっき中の基板電極電位のシミュレーション計算を行い、その結果を用いてめっき亜鉛の結晶配向性を検討した。

電気亜鉛めっき中の基板電極電位のシミュレーション計算には以下の点を仮定した。

- 1) 亜鉛めっき工程では亜鉛電析反応と水素ガス発生反応が競合して進行する。
- 2) 上記二つの還元反応の速度はいずれも次に示す Butler-Volmer 式の高過電圧近似式に従う。

$$i = f c^{\circ} \exp \left\{ \frac{-nF}{RT} \eta \right\} \quad (2-5)$$

ここで i は電流密度、 f は定数、 c° はカソード基板表面での反応イオン濃度、 β は対称係数、 n は放電イオンの電荷数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 η は過電圧である。

- 3) 濃度境界層内での放電イオンの移動流束 J は拡散によるものとし、その大きさに相当する電流密度 i はイオンの濃度勾配に比例する。

$$i = nFD \frac{c^* - c^{\circ}}{\delta} \quad (2-6)$$

ここで δ は濃度境界層の有効厚さ、 D はイオンの拡散定数、 c^* は溶液本体のイオン濃度である。

定常状態下の電解反応では式(2-5)と式(2-6)が示す、放電反応の電流密度と物質移動に等価な電流密度は互いに等しい。従って、反応イオン種 M (M : 水素イオンならびに亜鉛イオン) の電流密度 i_M に関し次の式(2-7)が成立する。

$$i_M = \frac{c_M^{\circ}}{\frac{1}{f_M \exp \left\{ \frac{-\beta nF}{RT} (E - E_M^{\circ}) \right\}} + \frac{\delta}{nFD_M}} \quad (2-7)$$

ここで E はめっき時の基板の電極電位、 E_M° は反応イオン種 M のめっき液沖合の濃度に対応する平衡電極電位である。

また式(2-7)で示す水素および亜鉛の還元電流密度 i_H および i_{Zn} の和は亜鉛めっき時の電流密度 i_{total} に等しい。

$$i_{total} = i_{Zn} + i_H \quad (2-8)$$

上記の式(2-7)、式(2-8)に関する連立方程式を解くためには f_{Zn} 、 f_H 、 δ を定める必要がある。そこで pH = 1.2 の $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ ZnSO_4 - $0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ Na_2SO_4 水溶液を用い電流密度を 0.5×10^4 、 1.0×10^4 、 $1.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ と変化させ電気亜鉛めっきを行い、付着量測定から全通電量のうち亜鉛の析出に用いられた電気量の割合を求めると、それぞれ 0.972、0.965、0.958 であった。こうして求められた電気量の割合は $i_{Zn} / (i_{Zn} + i_H)$ に等しい。そこで対称係数は 0.5 とし、実験結果に合うように f_{Zn} 、 f_H 、 δ を決定した。今回の計算に用いた各定数は $D_{Zn} = 7.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $D_H = 9.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $E_H^0 = 0 \text{ V vs. SHE}$ 、 $E_{Zn}^0 = -0.763 \text{ V vs. SHE}$ で、実験から得られた定数は $f_{Zn} = 8.2$ 、 $f_H = 23.6$ 、 $\delta = 2 \times 10^{-5} \text{ m}$ であった。

以上の方法で求めた、各パラメータ、 f_M および δ から定電流電気亜鉛めっき時の鉄基板の電極電位を推定し、この電極電位とめっき電流密度およびめっき液流速との関係を検討した結果を図 2-3-7 に示す。図よりわかるように、一定のめっき電流密度下では推定電極電位はめっき液流速が大きくなるほど高くなること、また一定のめっき液流速下ではめっき電流密度が大きくなるほど低くなる。同様の計算を種々の硫酸亜鉛濃度のめっき液を用いた定電流亜鉛めっきに対しても行った。さらに、種々の電流密度、硫酸亜鉛濃度、めっき液流速下の定電流亜鉛めっき時のめっき亜鉛の結晶配向性、すなわち $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ 面百分率と推定した鉄基板の電極電位との関係を図 2-3-8 に示した。全てのデータはめっき電流密度、硫酸亜鉛濃度、めっき液流速に関係なく一つの曲線上に位置している。すなわち電気めっき亜鉛の結晶配向性は基板の電極電位、言い換えれば濃度過電圧でほぼ一義的に決定される。

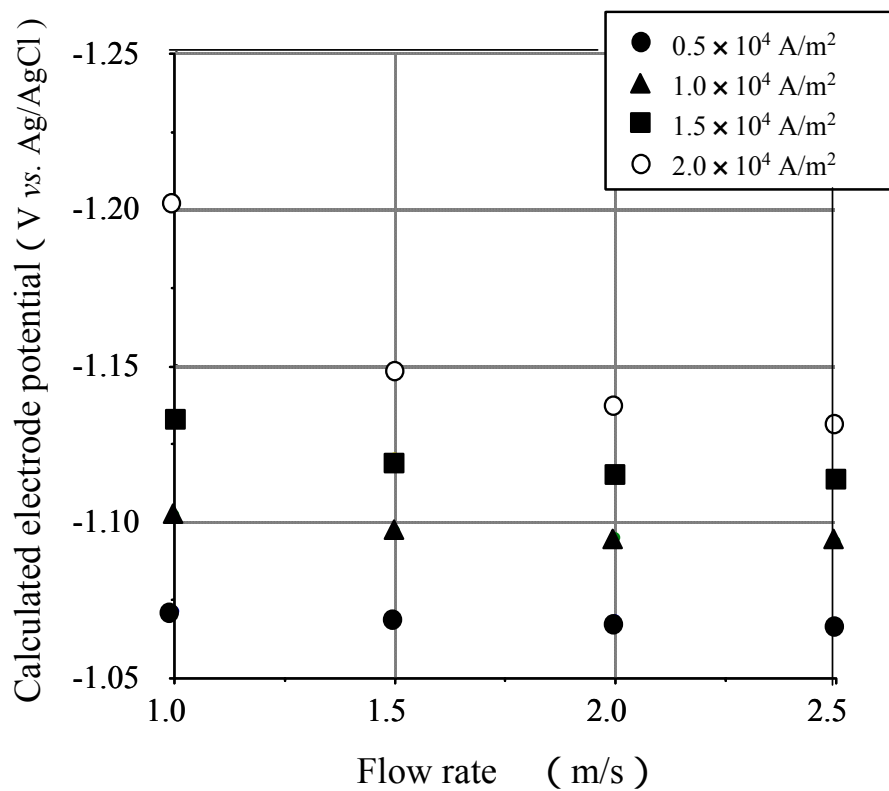


図 2-3-7 計算電位とめっき条件
($1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$)

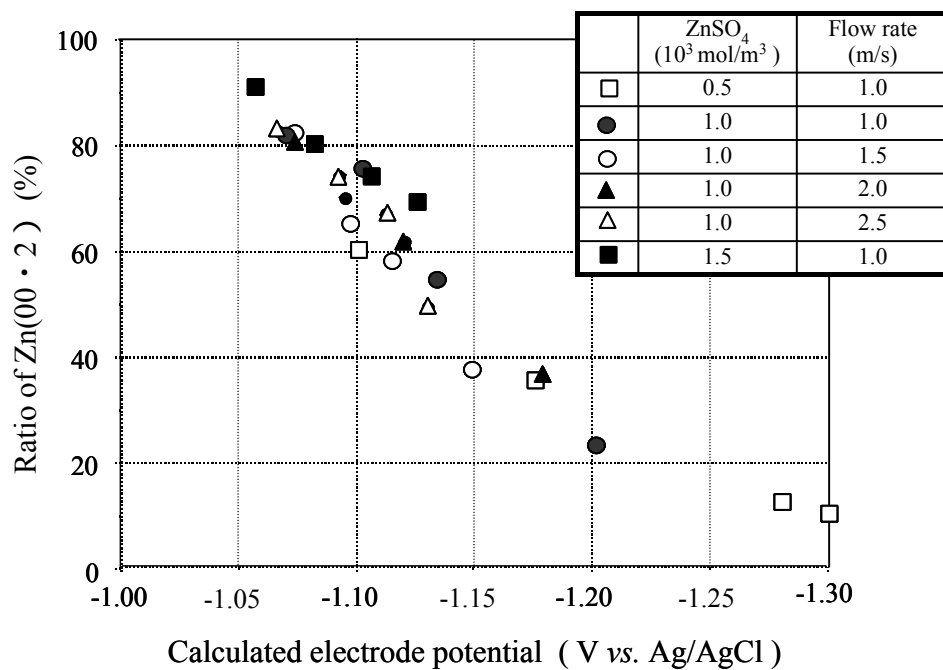


図 2-3-8 各種電析条件における Zn(00·2)百分率と計算電位との関係
(電流密度 0.5×10^4 、 1.0×10^4 、 1.5×10^4 、 $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$)

2-3-4 結 言

電気亜鉛めっきの結晶配向にはめっき浴の組成および電解条件が影響を与えるが、これらの影響を統一的かつ定量的に把握する目的で、電気めっきに用いられる電解槽内のめっき液流動条件が物質移動へ及ぼす影響を検討した。得られた結果に基づき、計算により推定した濃度過電圧とめっき皮膜の結晶配向との関係を調査し以下の知見を得た。

- 1) 電解条件並びにめっき浴組成は電析亜鉛の結晶配向に大きな影響を与え、電流密度が小さい程、めっき液平均流速が速い程、まためっき浴中の亜鉛イオン濃度が高い程、基底面である $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ 面に配向した亜鉛の析出が促進される。
- 2) 高速亜鉛めっきプロセスを模した実験室規模のめっき液循環電解槽では、めっき基板近傍の液の流れは層流領域にあり、濃度境界層厚みはめっき浴の平均流速の $1/2$ 乗に反比例する。
- 3) 本研究の実験条件範囲内では電析亜鉛の結晶配向は濃度過電圧で決定される。
- 4) 電析亜鉛の結晶配向は電流密度と境界層厚みを考慮して計算推定した濃度過電圧パラメータ($iU^{-0.5}$)で一義的に整理出来る。
- 5) 水素還元反応と亜鉛還元反応の競合を考慮したモデルに基づいて計算推定した電析時の電極電位と電析亜鉛の結晶配向は極めて良好な対応関係を示す。

引用文献

1. 木本雅也、坂根正、矢川敦久、渋谷敦義：CAPP-ISIJ、8(1995)、662.
2. G.J.Wenzloff C. J. Van Tyne and D. K. Matlock：The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel、The Minerals、Metals & Materials Society、1993、p.275.
3. J.H.Lindsay：Plating and Surface Finishing、March 1989、62.
4. 鷺山勝、川辺正樹、渡辺勉：鉄と鋼、76(1990)、1301.
5. 向原文典、小森務、戸塚信夫：CAPP-ISIJ、8(1995)、1421.
6. 荒賀邦康、中野博昭、川福純司、岩井正敏：CAPP-ISIJ、8(1995)、1420.
7. 中野博昭、荒賀邦康、岩井正敏、川福純司：鉄と鋼、83(1997)、635.
8. Y.B.Yim、W.S.Hwang and S.K. Hwang、J.Electrochem.Soc.142、8(1995)、2604.
9. 齋藤一男：金属表面技術、39(1988)、563.
10. D.A.Lilienfeld、L.S. Hung and J.W. Mayeret：MRS Bulletin、16(1987)、31.
11. N.A.Pangrov：J.Electroanal.Chem.、9(1965)、70.
12. 東敬、福島久哲、秋山徹也：鉄と鋼、74(1988)、130.
13. R.Winand：J.Appl.Electrochem.、21(1991)、377.

14. J.O'M.Bockris and G.A.Razumney “Fundamental Aspects of Electrocrystallization”、
Plenum Press(1967).
15. I.Epelboin、 M. Ksouri and R.Wiart : *J.Electrochem.Soc*、 122、 **9**(1975)、 1206.
16. 黒崎将夫、今福宗行、川崎宏一： *鉄と鋼* 89、 **1**(2003)、 55.
17. J.M.ウエスト： “電析と腐食” (第2版)、産業図書、東京 (1977) [第2章]
18. A.J.Bard and L.R.Faulkner： “Electrochemical Methods - Fundamentals and application”、
chap.1、 John Wiley & Sons、 New York(1980).

第 3 章 亜鉛電析その場解析

3-1 緒 言

電気亜鉛めっきは電気化学プロセスによる成膜であるため、電解条件(めっき液組成・流速、電流密度)を変化させることで電析物の制御が容易にできる点で熔融亜鉛めっきと大きく異なる。特に純亜鉛電気めっきの場合には、電解条件により結晶形態・配向が変化し、それに応じて外観や加工性、さらにはその後の化成処理性などが大きく変化する¹⁻⁴。したがって、優れた特性を有する製品を製造するためには、電析亜鉛結晶の生成状態を制御する必要がある、基板の結晶学的な影響^{5, 6}、電解条件、添加物の影響^{7, 8}などが幅広く研究されて来た。しかし、従来の研究ではいずれも電析皮膜を電解液から取り出し、大気中あるいは真空中で観察する手法、いわゆる ex-situ 解析がほとんどであり、取り出し時に溶解などにより生じるサンプルの形態変化を防ぐことはできなかった。また連続的に成膜過程を理解することも困難であるため電析反応の本質に迫ることはできなかった。

この壁を一気に打ち破ったのがSPM (Scanning probe microscopy) の登場であり、原子・分子レベルでの反応を直接観察しながら追跡できる新しい手法として世界中の注目を集めた⁹。また放射光のように輝度の高いX線の登場により、水膜を通してのX線回折実験が可能となり、電析機構に関する新たな知見が得られつつある。電析過程に適用可能なin-situ解析手法と得られる情報を表3-1-1に簡単に整理したが、結晶化過程に関する情報が得られるのは、SPMを用いた in-situ 形態観察とX線を用いた構造解析である。

表 3-1-1 in-situ解析手法と検出可能情報

解析手法	検出項目
赤外・ラマン分光法 エリプソメトリー	吸着種、吸着形態
光学顕微鏡	表面形態変化 (低倍率)
SPM (STM・AFM)	吸着形態、結晶化にともなう表面形状変化
X線 (SORを含む)	吸着種、析出相の構造変化

SPMを用いた表面形態観察では電析初期の微細な核生成、並びにその後の成長過程が連続的に観察できる所に最も大きな特徴がある。また測定環境を選ばず、溶液

内での観察ができることも大きな特徴である。HansmaらによってSPMを用いた溶液中の電極表面の原子レベルでの構造解析結果が報告されて以来¹⁰、特異吸着アニオンや、吸着有機物の構造解析、金属表面の溶解・析出反応解析などに幅広く適用されている。SPMでは先端の鋭い探針を試料表面に沿って走査することで原子オーダーの微小な凹凸変化、すなわち電析反応にともなう形態変化を検出することが出来る。一方装置の制約上、観察できる金属種には幾分制約があり、従来の報告では電気化学的に貴な金属、たとえば銅や銀に適用した例がほとんどであり^{11 - 15}、亜鉛に関する報告は極めて限られている¹⁶。これは卑な金属の観察のためには探針の電位も卑に設定する必要がある、付随する水素ガス発生反応が探針の制御に悪影響を与えるためである。

第3章の前半ではSPMを用いた電析物の形態観察による電析素過程の解析に関して述べる。まず亜鉛電析過程の核生成・成長過程を明らかにするため、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy) を用いた亜鉛電析物の ex-situ 解析を行った。次に電気化学STM (Scanning tunneling microscopy) を用いて電析初期過程を in-situ 解析することにより、生成する核の大きさ、形態、成長過程を検討し、従来のサンプルを取り出して観察する手法で生じる問題点を明らかにした。

この章の後半ではシンクロトロン放射光を用いたX線回折実験の結果を基に、亜鉛電析過程におけるエピタキシャル成長とバルク電析を検討した結果を述べる。これらの検討によりそれぞれの電析領域での結晶構造支配因子を明らかにした。

3-2 SPM を用いた電析亜鉛形態のナノ解析およびその場解析

3-2-1 実験方法

3-2-1-1 電気亜鉛めっき皮膜作成

電気亜鉛めっき皮膜の作成に際しては第2章の2-2-1-2で述べたものと同じめっき液循環型電解装置を用いた。使用しためっき基板は市販の多結晶純鉄板(純度99.99%、厚さ1 mm)であり、0.1 μm のコロイダルシリカで鏡面研磨した後、真空中で温度730 $^{\circ}\text{C}$ で5分間の歪取り焼鈍を行なった。その後アルカリ脱脂と硫酸酸洗し、表3-2-1に示した条件で、定電流亜鉛めっきを施した。所定の通電量に達した時点で亜鉛めっき純鉄板を電解装置から素早く取り出し、水洗・乾燥した後AFM観察に供した。

表 3-2-1 電解条件

めっき液	(組成) $\text{ZnSO}_4 = 1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ $\text{pH} = 1.2$ (H_2SO_4 により調整) 温度 = 50 $^{\circ}\text{C}$
めっき液流速	1.0 m/s
電 流 密 度	$1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$
通 電 量	$6 \times 10^4 \text{ C/m}^2$

3-2-1-2 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

使用した原子間力顕微鏡AFMはデジタルインスツルメント(株)製のNanoscope-型である。写真3-2-1に示すAFMヘッド部に大きさ10 × 10 mmの電気亜鉛めっきを施した純鉄板試料を取り付け、バネ定数25 ~ 75 N/mのシリコンカーバイド製カンチレバーを用い25 Hzでめっき表面を走査した。この時、押し付ける力を一定に保ってカンチレバーを走査するモードで観察を行い、得られるデータは256 × 256点の密度でコンピューターに取り込んだ。



写真 3-2-1 AFM ヘッド部

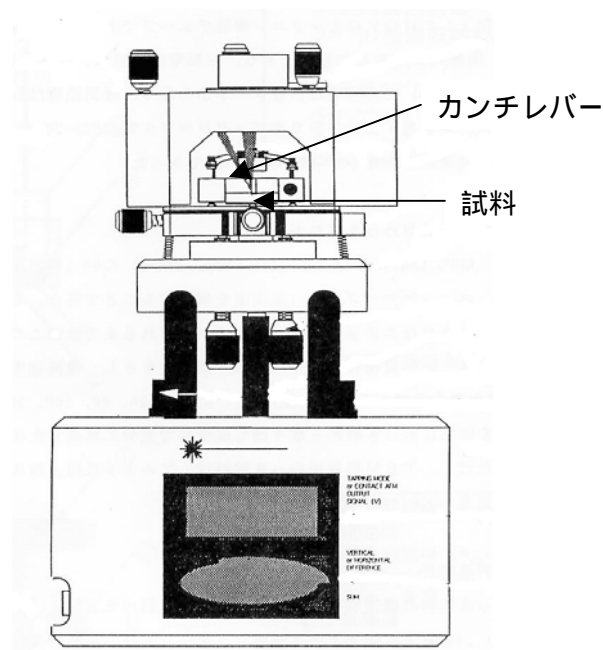


図 3-2-1 AFM ヘッド部の模式図

3-2-1-3 電気化学走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観察

電気化学 STM 観察にはデジタルインスツルメント(株)製の Nanoscope- 型を用いた。写真 3-2-2 は電気化学 STM ヘッド部を示し、そこに図 3-2-2 に示す電気化学 STM セルが設置されている。STM 探針は 0.3 mm の Pt - Ir 合金線で鋭利な先端を持っている。さらに先端を除きアピエゾンワックスで被覆絶縁し、探針上の電気化学反応を最小限に抑制した。使用した対極は 0.5mm の白金線を 5mm のコイルに加工したもので、これを探針の周りに設置し、電気化学反応に伴う電流が均一に分布するように配慮した。参照電極には微小 Ag/AgCl (KCl 飽和) 電極を用いた。

作用極として使用した亜鉛めっき基板は面方位(110)を持つ純鉄単結晶で、1 μ m のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した後、純水で洗浄し、基板中央部の 1mm の円形領域以外はテフロンテープで被覆して測定に供した。0.1 $\times 10^3$ mol/m³ ZnSO₄ の希薄溶液をめっき液に用い、亜鉛の析出速度を低く保ち連続的な観察が行えるようにした。



写真 3-2-2 電気化学 STM のヘッド部。

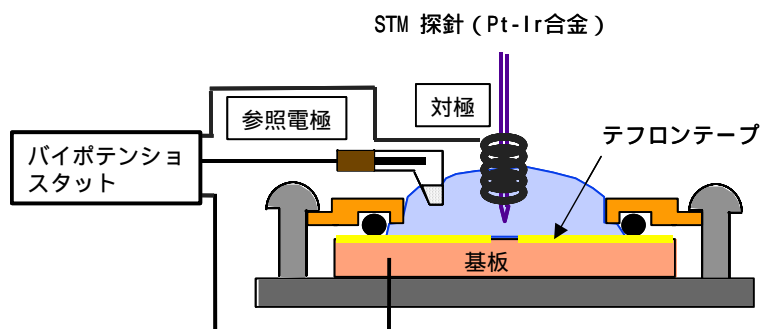


図 3-2-2 電気化学 STM セルの模式図

電析初期過程の連続観察では、基板電位を亜鉛析出の平衡電位である $E = -0.763$ V vs. SHE から 20 mV 卑に分極させた $E = -0.783$ V vs. SHE に保ち、非常にゆっくりと電析反応を進行させた。一方で、探針の電位は $E = -0.2$ V vs. SHE に保ちトンネル電流を 5 nA に制御した状態で基板上を走査した。

また一定量の電析反応後の電析面形態観察では、探針が電析反応に与える影響を回避するため、探針を基板から数 μm 離れた状態で、 -0.878 V vs. SHE の定電位で基板に 0.2 秒間亜鉛電析した後、基板電位を $E = -0.783$ V vs. SHE に変化させ、この値に電位を保った状態で亜鉛電析を断続しながら、探針で走査してめっき表面を観察した。

3-2-2 結果と考察

3-2-2-1 亜鉛めっき表面の AFM を用いた ex-situ 解析

写真 3-2-3 に多結晶純鉄に電流密度 1×10^4 A/m²、通電量 6×10^4 C/m² で亜鉛めっきした試料の AFM 観察像を示す。写真 3-2-3 (a) は拡大率 1 万倍の像で、亜鉛の結晶構造である六方晶が明確に認められ、下地の多結晶純鉄の結晶方位に応じて結晶配向が異なっている。写真(a)内で白い四角で示した範囲をさらに拡大したのが写真(b)であり、拡大率は 10 万倍である。金属の電析理論は Kossel¹⁷、Stranski¹⁸ による TSK 機構 (Terrace-step-kink) 並びに Buron ら¹⁹ によるらせん成長機構に基づいており、結晶のテラスで放電し吸着した原子が表面拡散し、キンクで結晶として取り込まれステップに沿って成長すると説明されている。この理論と今回の観察結果を対比すると、写真(b)の にはテラス上に数 10 nm の析出核に相当するものが確認できる。また写真(b)中の にはこの生成した核がステップに取り込まれ成長していく様子が

確認できる。Kondo ら²⁰は本研究と同じ手法を用い、30 nm 程度の粒状結晶がテラス面上を表面拡散し、ステップに取り込まれるというモデルを提案しているが、本結果を裏付けるものである。また写真(b)中の 〇 に示す様に、新たなステップが数 10 nm の等間隔で連続的に生成している様子も確認できる。

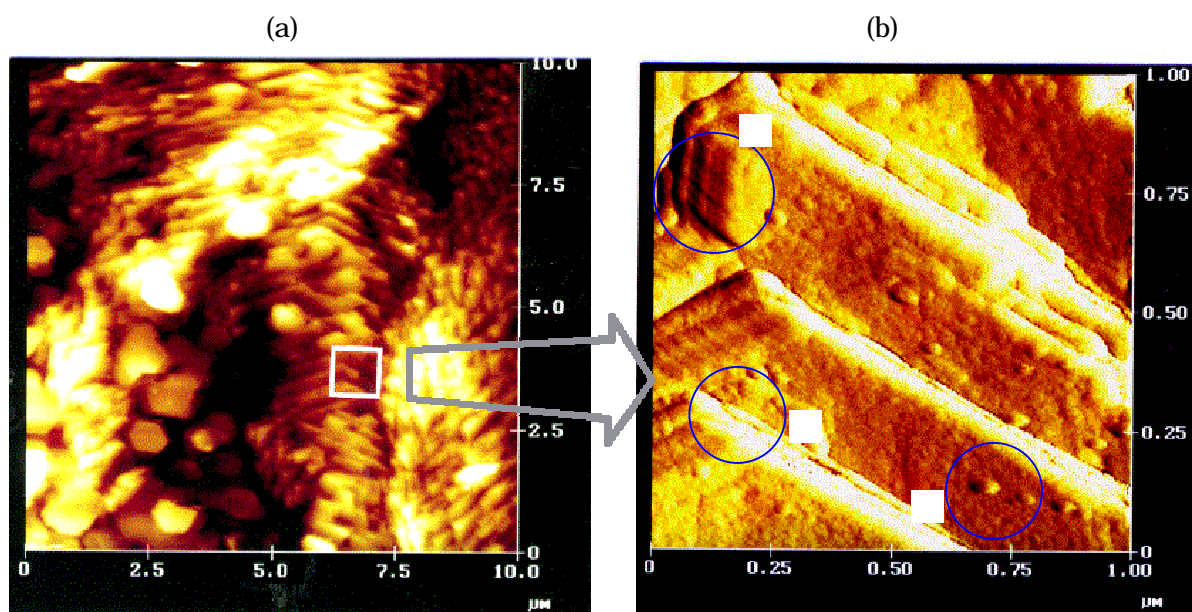


写真 3-2-3 多結晶純鉄表面へ電析垂した亜鉛の AFM 観察像

電解液： $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$ - $0.7 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、pH = 1.2

(a) 10,000 倍、(b) 100,000 倍

3-2-2-2 亜鉛めっき表面の電気化学 STM を用いた in-situ 解析

写真 3-2-4 に面方位(110)を持つ純鉄単結晶上への亜鉛析出初期過程の連続観察像を示す。用いた電解液は $0.1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$ 水溶液で、電極電位を $E = -0.783 \text{ V vs. SHE}$ に設定し、析出過電圧を 20 mV 一定に保って、約 1 時間連続的に $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を観察したものである。写真(a)は電析前の鉄基板表面像で $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した後の研磨疵に相当する凹凸が確認できる。電析開始後 20 分に相当する写真(b)には粒径数 10 nm の粒状結晶の析出が開始する。この粒状結晶の析出頻度、成長速度は基板の表面形態に依存し、凹凸が激しく放電しやすい部位で優先的に析出・成長している。図(c)には粒状結晶が全体を覆い、よりサイズの大きな結晶へと成長し、やがて写真(d)のように亜鉛六方晶へと成長していく様子が観察される。写真(d)のみ拡大率が他の写真より大きく、 $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ の領域を観察している。

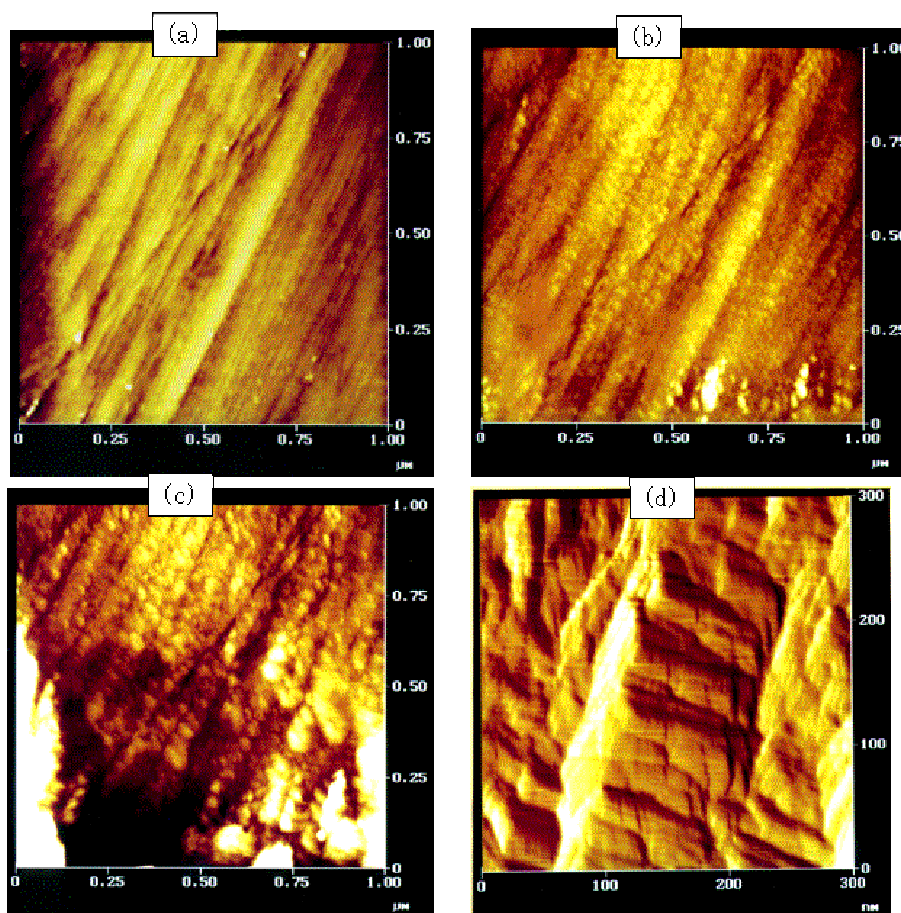


写真 3-2-4 Fe(110)単結晶上への亜鉛析出初期過程の連続観察像

(a) 電析前、電析開始後：(b) 20 分、(c) 45 分、(d) 62 分

電解液： $0.1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$ 、 $E = -0.783 \text{ V vs. SHE}$

析出初期過程をさらにナノレベルで観察した結果を写真 3-2-5 に示す。探針が電析反応に与える影響を回避するため、電析時には探針を基板から数 μm 離し、基板電位を $E = -0.878 \text{ V vs. SHE}$ に設定し(過電圧 -0.115 V) 0.2 秒間電析を行った後、電位を平衡電位から 20 mV 分極した値に戻し、その状態で観察した。10 nm 程度の析出物が既に六方晶の様子を呈しており、これらが全体を覆っている様子が分かる。すなわち ex-situ 観察で数 10 nm の析出核とされていたものは、基板試料を電解液から取り出す過程で微細な六方晶が溶解し、その後生成した可能性が高いと考えられる。このように ex-situ 解析結果と in-situ 解析結果を比較すると in-situ でないと分からないナノレベルの情報が多々隠されている。

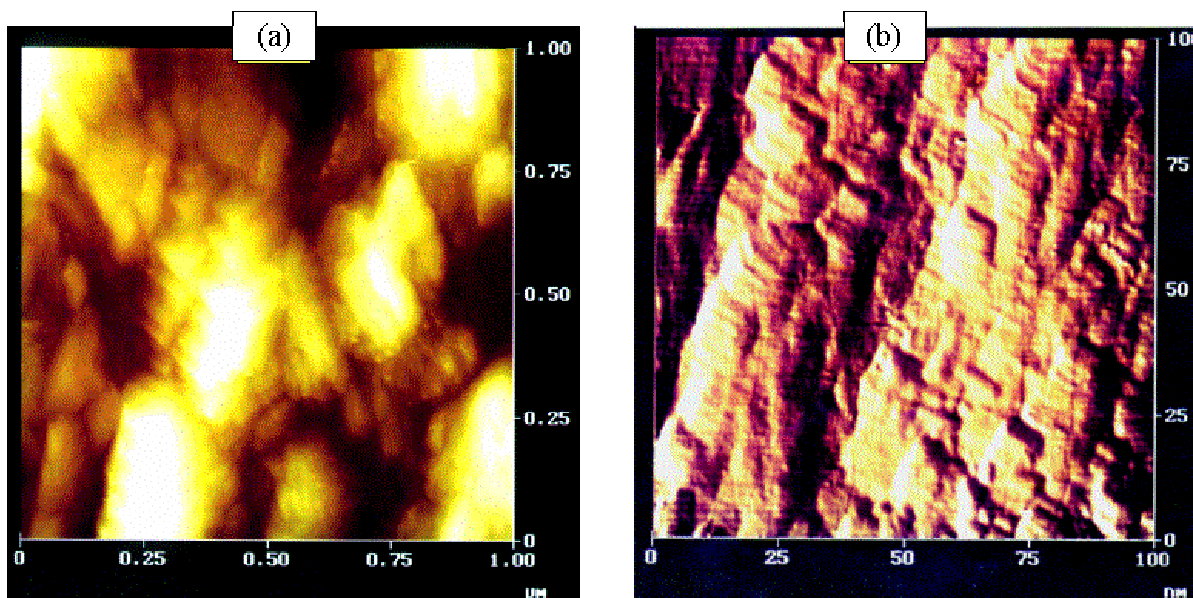


写真 3-2-5 電析亜鉛のその場ナノ解析像。拡大率 (a) 100,000、(b) 1,000,000

電解液： $0.1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ ZnSO}_4$

電析条件：定電位電解 $E = -0.878 \text{ V vs. SHE}$ 、電解時間 0.2 秒

観察条件： $E = -0.783 \text{ V vs. SHE}$

3-2-2-3 in-situ 解析の課題

電気化学STMを用いたin-situ解析で電析反応の新たな一面を観察出来ることを述べたが、『実際に起こっている電気めっき反応を正しく捕える』といった観点からは、以下に示す項目を今後検討する必要がある。

1. 亜鉛めっき試料表面に沿って探針を走査し、そのデータをコンピューターで処理して画像を得ているため、面積 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域のデータを取り込むのに約 1 分間必要である。このため通常のめっき反応と比較すると数桁低い速度の反応しか検出できない。
2. STM 探針先端で生じる電気化学反応を抑制するため、通常のめっき液に比べ電解液濃度を非常に低く設定する必要がある。さらに電解液も静止した状態に保つ必要がある。
3. 観察領域近傍に STM 探針が存在するため、電析反応が物質移動あるいは電極電位の面から影響うける可能性がある。

3-2-3 結 言

SPM(Scanning probe microscopy)を用いた亜鉛電析物の形態観察を行い以下の知見を得た。

- 1) 亜鉛めっき層表面の AFM を用いた ex-situ 解析を行い、TSK 機構に従う亜鉛電析析出素過程が観察できた。めっき亜鉛表面には数 10 nm 径の粒状核が存在し、それらがステップに取り込まれ成長していく過程が認められた。
- 2) 亜鉛めっき層表面の電気化学 STM を用いた in-situ 解析を行い、電析初期に 10 nm 程度の粒状結晶が基板表面全体を覆った後、それらが六方晶へ成長する過程を観察した。またよりナノレベルの in-situ 解析から、10 nm 程度の析出物が既に六方晶の様子を呈していることが明らかになった。
- 3) ex-situ 観察で粒状であった析出核は、in-situ 観察の結果を考えると、六方晶で析出していた核が試料を電解液から取り出す過程で溶解し、その後形態を変えたものであると考えられ、ex-situ 観察で生じる一つの問題点を指摘した。

3-3 シンクロトロン放射光を用いた電析亜鉛のその場 X 線回折

3-3-1 実験方法

3-3-1-1 実験装置

図 3-3-1 に本実験で用いた電析中に in-situ 結晶構造解析が可能な電解セルの模式図を示す。電解槽は塩化ビニール (PVC) 製で、その本体上部に X 線窓として機能しかつアノードとなる面積 $30 \times 80 \text{ mm}^2$ 、厚さ 0.25 mm のグラッシーカーボン板を固定した。カソードには亜鉛めっきの基板である純鉄単結晶 (10 mm 、長さ 15 mm) を用い、これを電解セル本体の下部にアノードと対向して設置した。このカソードは上下方向に可動で、電解液による X 線の吸収を最小限にとどめ、かつ電解液の十分な供給ができる 0.3 mm に電極間距離を調整した。図 3-3-2 に実験装置の全体写真を、また図 3-3-3 に in-situ X 線回折実験装置全体の模式図を示した。図 3-3-3 に示したように左方から導入した放射光は装置中央に設置した電解セルに入射し、カソード表面で回折した後、電解セルの右部に設置した間隔 1 mm のスリットを介してイメージングプレート (感光板) に到達する。このイメージングプレートは駆動モーターにより一定速度で移動させることができ、スリットを通過した回折光の強度時間変化を連続的に記録することで電析物の in-situ 連続 X 線回折測定が可能となる。測定に用いた X 線の波長は 0.6 \AA であり、入射角度はカソード基板に対し 6° に設定した。

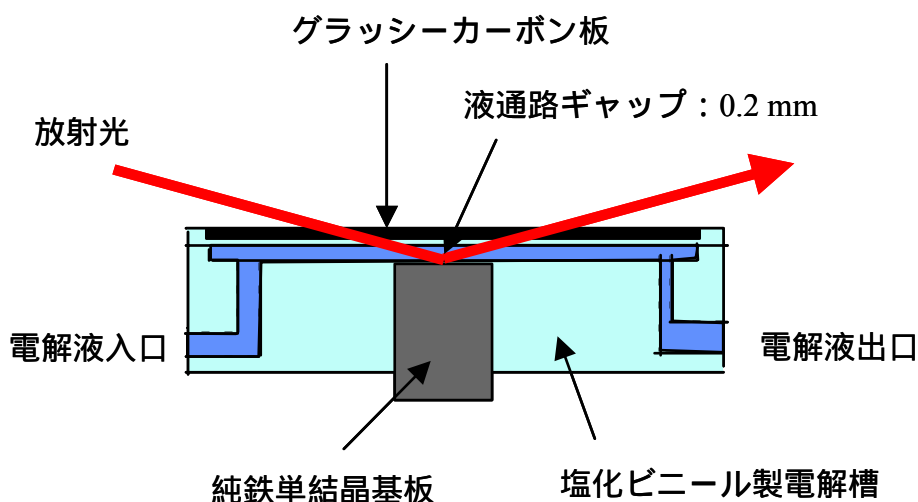


図 3-3-1 in-situ 結晶構造解析用電解槽の模式図

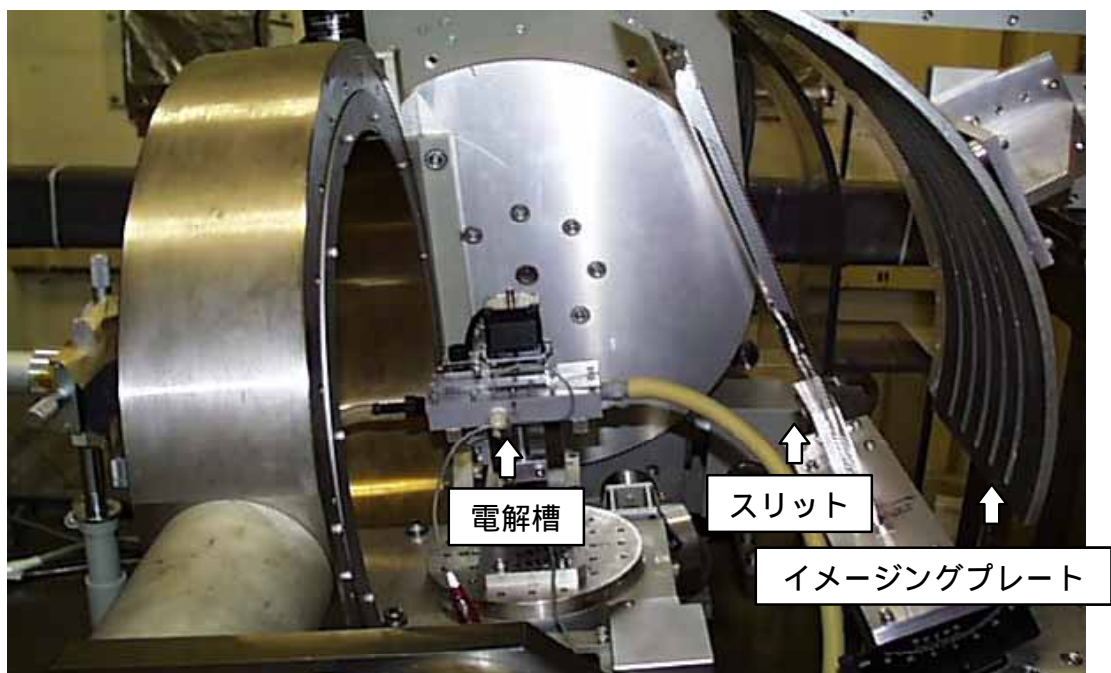


図 3-3-2 実験装置の全体写真

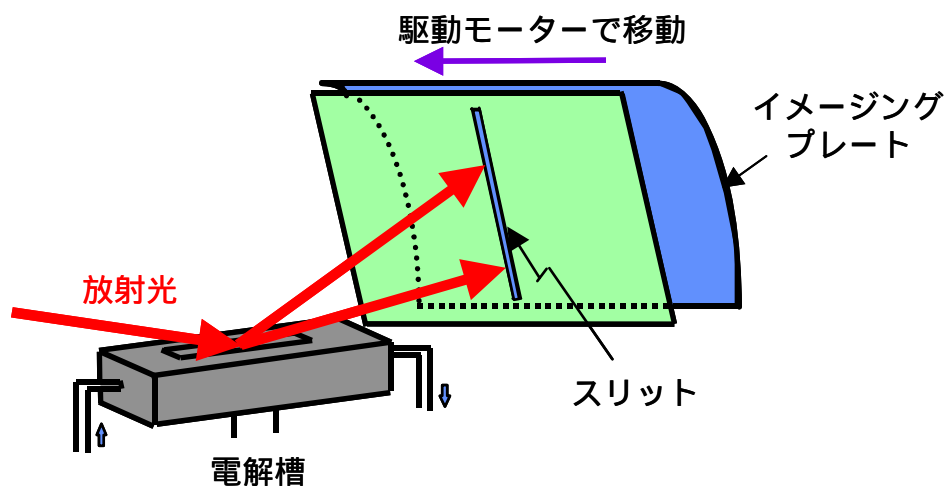


図 3-3-3 in-situ X 線回折実験装置全体の模式図

3-3-1-2 電析条件

本研究で使用した電解液は硫酸で pH を 1.2 に調整した ZnSO_4 - Na_2SO_4 水溶液でその組成を表 3-3-1 に示した。この電解液を流速が 1 m/s になるようにローラーポンプでカソード/アノード間に循環させた。また亜鉛電析物の結晶配向に対する添加有機物の効果を確認するため、同一組成の電解液に分子量 1500 のポリエチレングリコールを 1 kg/m^3 添加した溶液も用いた。電解は全て室温、定電流で行ない、電流密度を $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2 \sim 10 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ の範囲で変化させた。亜鉛めっき基板には面方位の異なる 3 種類 ; Fe(100)、Fe(110)、Fe(111)の純鉄単結晶を用いた。これら単結晶表面をいずれも実験前に $3 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨し、10 wt% NaOH 溶液でアルカリ脱脂した後、10 wt% H_2SO_4 溶液で酸洗し供試した。

表 3-3-1 電解液組成

ZnSO_4	Na_2SO_4	pH	温度
$1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$	$0.1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$	1.2	室温

3-3-1-3 亜鉛電析時の電極電位と電気二重層容量測定

亜鉛電析時の電極電位は今回用いた電解槽の作用電極の下流側に 1mm の孔をあけ、そこへ PVC チューブで液絡を保った飽和カロメル電極で測定した。実験に当たっては鉄カソードが溶解せず、かつ亜鉛電析が進行しない電位である -560 mV vs. SHE に保った状態から、電析時の電流密度 10、50、 $100 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ の定電流亜鉛電析を行った時の電極電位の経時変化を測定した。さらにこの電位に対して予め電極電位 -560 mV vs. SHE で交流インピーダンス法 (印加交流電圧 30 mV、周波数 65000 ~ 100 Hz) により測定した溶液抵抗に基づく iR 補正を行ない最終的な電極電位とした。また添加有機物の吸着状況を把握するため、電極電位 -560 mV vs. SHE で交流インピーダンスを測定し、得られた Cole - Cole プロットから電気二重層容量を求めた。

3-3-2 結果と考察

3-3-2-1 純鉄基板の結晶方位と電析亜鉛優先方位との関係

図 3-3-4 は面方位(100)を持つ純鉄基板 Fe(110)上へ、電流密度 $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で電析を行なっためっき亜鉛の in-situ 連続 X 線回折結果を示すイメージングプレートである。図の縦軸は通電量であるが、これは電析時間に相当し、下方の目盛零が電析開始点

で、上方に向かって電析時間の経過を意味する。本研究では全体の通電時間は 20 秒、通電量は $100 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ である。また、横軸は X 線の回折角である。電析初期にはカソード純鉄基板の $\text{Fe}(110)$ 回折のみが観察されるが、亜鉛電析の開始とともにまず $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ の回折が、また通電量が約 $10 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ に到達した時点から $\text{Zn}(10 \cdot 1)$ に相当する回折が出現し始め、徐々にその強度を増して行く。通電量が約 $20 \sim 30 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ になると $\text{Zn}(11 \cdot 0)$ の回折が出現する。また、逆に亜鉛電析の進行に伴い鉄基板からの回折強度は徐々に減衰する。

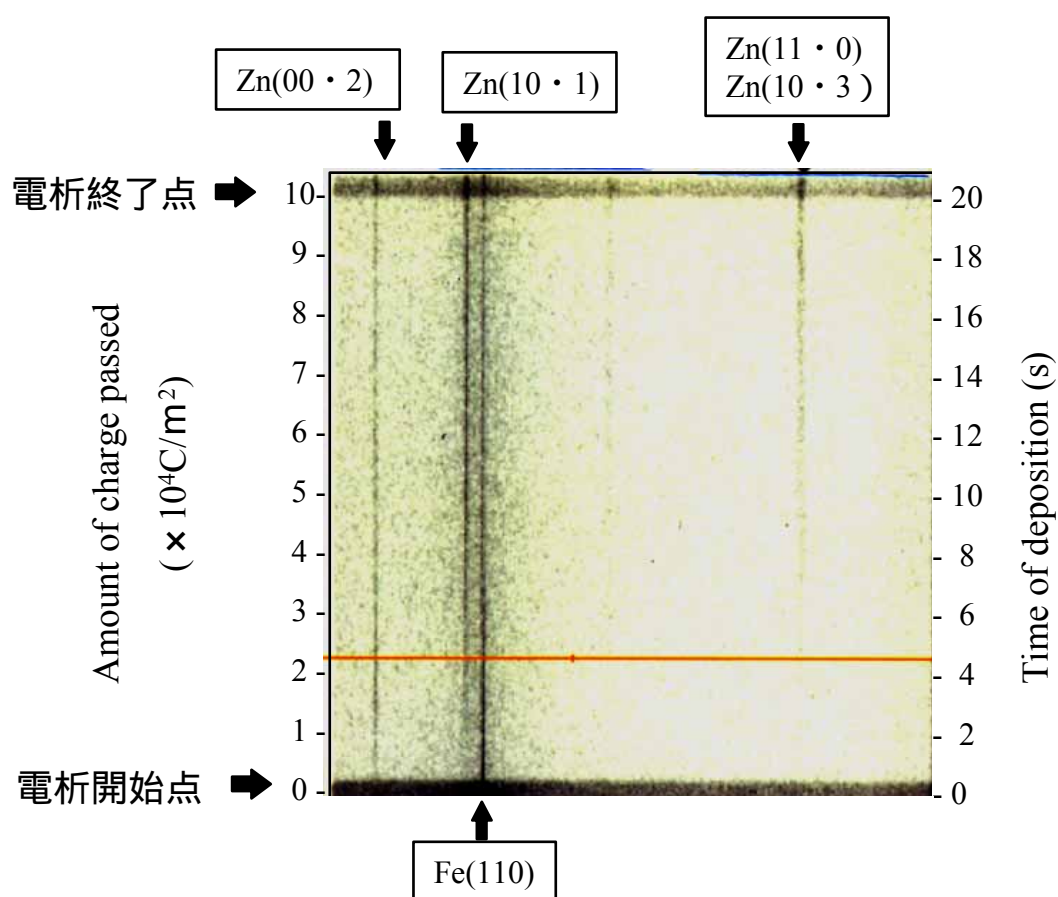


図 3-3-4 純鉄基板 $\text{Fe}(110)$ 上へ電析した亜鉛析出物の in-situ 連続 X 線回折
電析電流密度： $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$

図 3-3-4 に示したイメージングプレート上の回折信号を画像解析し、各回折線の強度の時間変化を示したのが図 3-3-5 である。同図には二つの電流密度 (a) $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ と (b) $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ の結果を示した。低電流密度時 ($1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$) には電析初期から基板 Fe(110)上へ Zn(00・2)が優先的に析出し、そのまま成長するのに対し、高電流密度時 ($5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$) には、初期に下地の影響を受け Zn(00・2)が優先的に析出するものの、途中から Zn(10・1)へと電析亜鉛の優先配向が変化している。

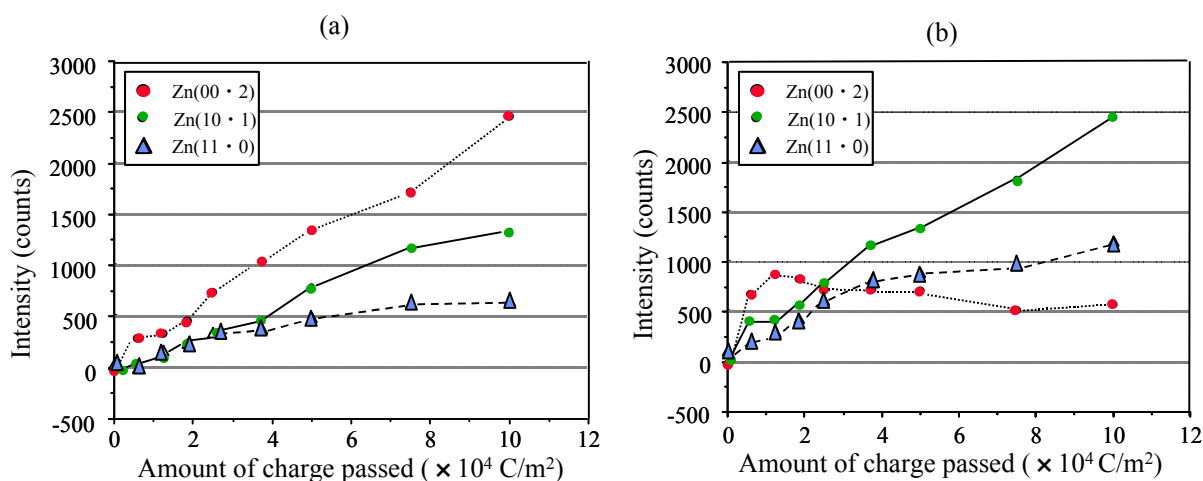


図 3-3-5 Fe(110)基板へ電析した亜鉛析出物の in-situ 連続 X 線回折強度変化
電析電流密度：(a) $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ 、(b) $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$

異なる面方位を持つ単結晶基板 Fe(111)と Fe(110)を用いて同様の実験を行った結果を図 3-3-6 に示す。Fe(111)基板では、Fe(110)基板の場合と同様に、電析初期に Zn(00・2)が優先的に析出した後、電流密度が高くなると Zn(00・2)の継続成長、あるいは Zn(11・0)への配向変化が認められる。一方 Fe(100)基板では、電析初期に Zn(10・1)が優先的に析出し、その後低電流密度時には Zn(00・2)へと結晶配向が変化し、高電流密度時には Zn(10・1)がそのまま継続成長する。本研究で採用した電析条件下では電析亜鉛の結晶配向に変化が生じるのは、いずれの結晶方位の純鉄基板を用いた場合も通電量 $10 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ を境にしており、これは亜鉛電析層厚さに換算して約 $0.5 \mu\text{m}$ に相当する。

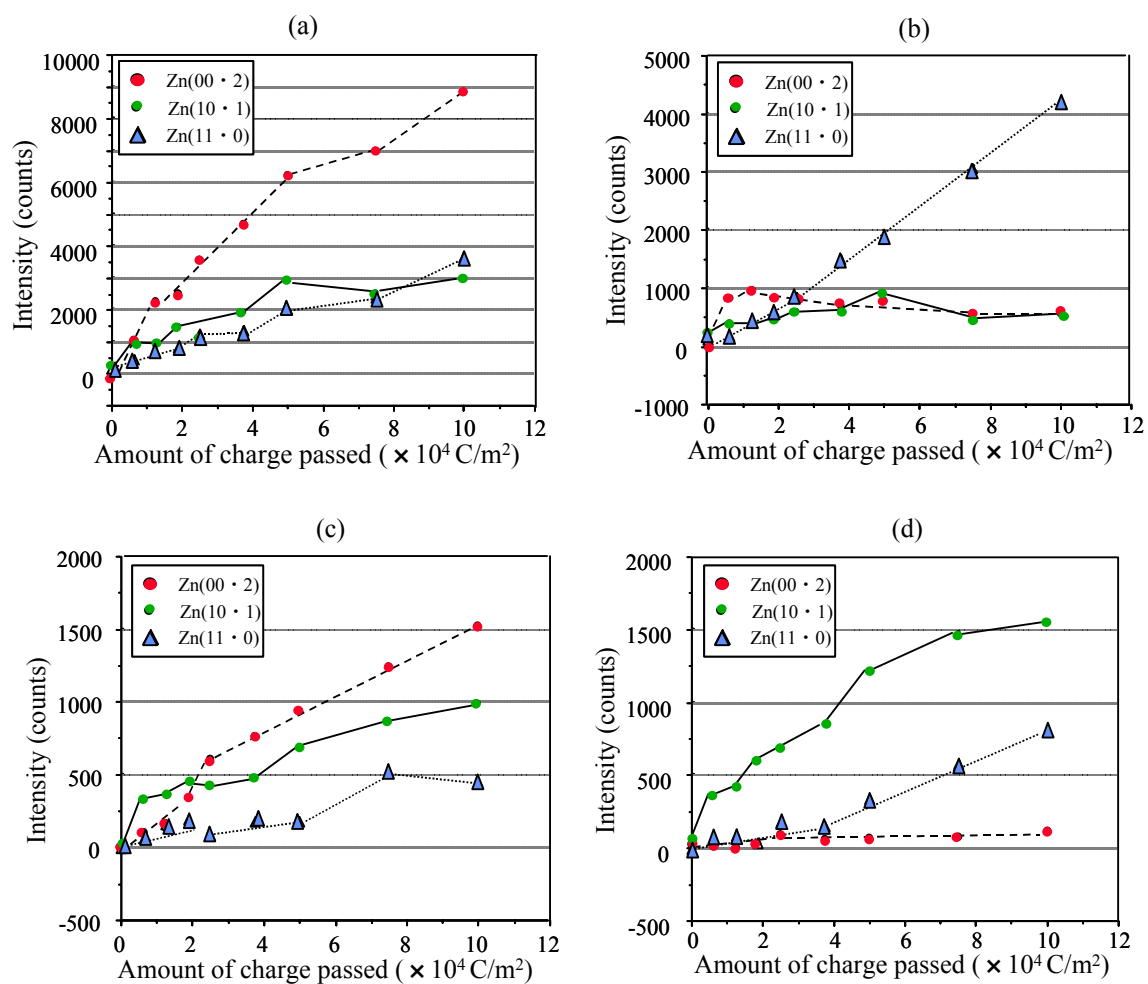


図 3-3-6 Fe(111)および Fe(100)基板上へ電析した亜鉛析出物の
in-situ 連続 X 線回折強度変化

Fe(111)基板：電流密度 (a) $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ 、(b) $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$

Fe(100)基板：電流密度 (c) $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ 、(d) $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$

上記の結果をまとめて表 3-3-2 に示す。純鉄単結晶基板上への亜鉛電析物層の結晶方位は、析出層厚さが約 0.5 μm 以下の初期電析領域とそれ以降の領域に区別することが出来る。

表 3-3-2 電析亜鉛の結晶配向に関する結果

析出形態	エピタキシャル成長	バルク成長
析出層厚さ	厚さ < 0.5 μm	厚さ > 0.5 μm
結晶方位 関係	$\text{Fe}(100) // \text{Zn}(10 \cdot 1)$ $\text{Fe}(110) // \text{Zn}(00 \cdot 2)$ $\text{Fe}(111) // \text{Zn}(00 \cdot 2)$	<div>低過電圧 : $\text{Zn}(00 \cdot 2)$</div> <div>高過電圧 : $\text{Zn}(10 \cdot 1)$ $\text{Zn}(11 \cdot 0)$</div>

電析初期の亜鉛めっき層の結晶配向を決定する要因を考察するため、各々の面方位を持つ純鉄単結晶基板面と今回の実験で観察された亜鉛めっき層の結晶面とのミスフィットを渡辺の方法²¹に従い計算した結果を表 3-3-3 に示す。いずれの面方位を持つ純鉄基板でも電析初期にはミスフィットが一番小さい結晶方位の亜鉛が析出している。

表 3-3-3 鉄結晶面と亜鉛結晶面とのミスフィット

	$\text{Zn}(00 \cdot 2)$	$\text{Zn}(11 \cdot 0)$	$\text{Zn}(10 \cdot 1)$
$\text{Fe}(100)$	24.4	12.4	7.0
$\text{Fe}(110)$	10.4	31.2	16.5
$\text{Fe}(111)$	13.9	22.0	34.3

またバルク成長領域における結晶配向決定因子を明確化するため、 $\text{Fe}(110)$ 電極を用いて電析時の電極電位を測定した結果を図 3-3-4 に示す。低電流密度電析では亜鉛の平衡電位近傍で電析反応が進行するが、電流密度が増加するに従い電極電位は卑な方向に、すなわち過電圧が増加する方向にシフトした。これらの結果はバルク成長領域においては、電流密度が高いと、つまり過電圧が大きいと亜鉛電析層は亜鉛の基底面から $\text{Zn}(10 \cdot 1)$ 、 $\text{Zn}(11 \cdot 0)$ 面へと配向が変化することを示している。これは表 3-3-4 に示した Pangarov が提案した過電圧と結晶配向との関係²²と一致する。

表 3-3-4 Fe(110)上への亜鉛電析時の電極電位

Current density ($\times 10^3$ A/m ²)	1	5	10
Electrode potential (V vs. SHE)	- 0.74	- 0.86	- 0.91

3-3-2-2 バルク成長領域における電析亜鉛層の結晶方位に及ぼす電流密度の影響

図 3-3-7 にバルク成長領域で電流密度を突然変化させた場合の電析亜鉛層の結晶方位変化を示す。図 3-3-7(a)は電流密度を 1×10^3 A/m² から 10×10^3 A/m² へと増大する方向へ変化させた時の結果である。低電流密度下で優先的に析出する Zn(00・2)が高電流密度に切り変えた直後もしばらくの間はその成長を継続するが、通電量が約 150×10^3 C/m² を超えると Zn(10・1)及び Zn(11・0)の回折線が出現し、その後それらの強度が増加する。

一方図 3-3-7(b)は電流密度を 10×10^3 A/m² から 1×10^3 A/m² へと、逆に減少する方向へ変えた場合の結果である。電流密度を低下させると、Zn(00・2)の回折強度が増大して行くことからわかるように、極めて短時間で Zn(00・2)の成長が開始している。このように本来低過電圧で優先析出する Zn(00・2)は析出すべき条件を整えると極めて容易に析出し、また一旦析出すると多少条件を変化させても継続して成長することが分かる。

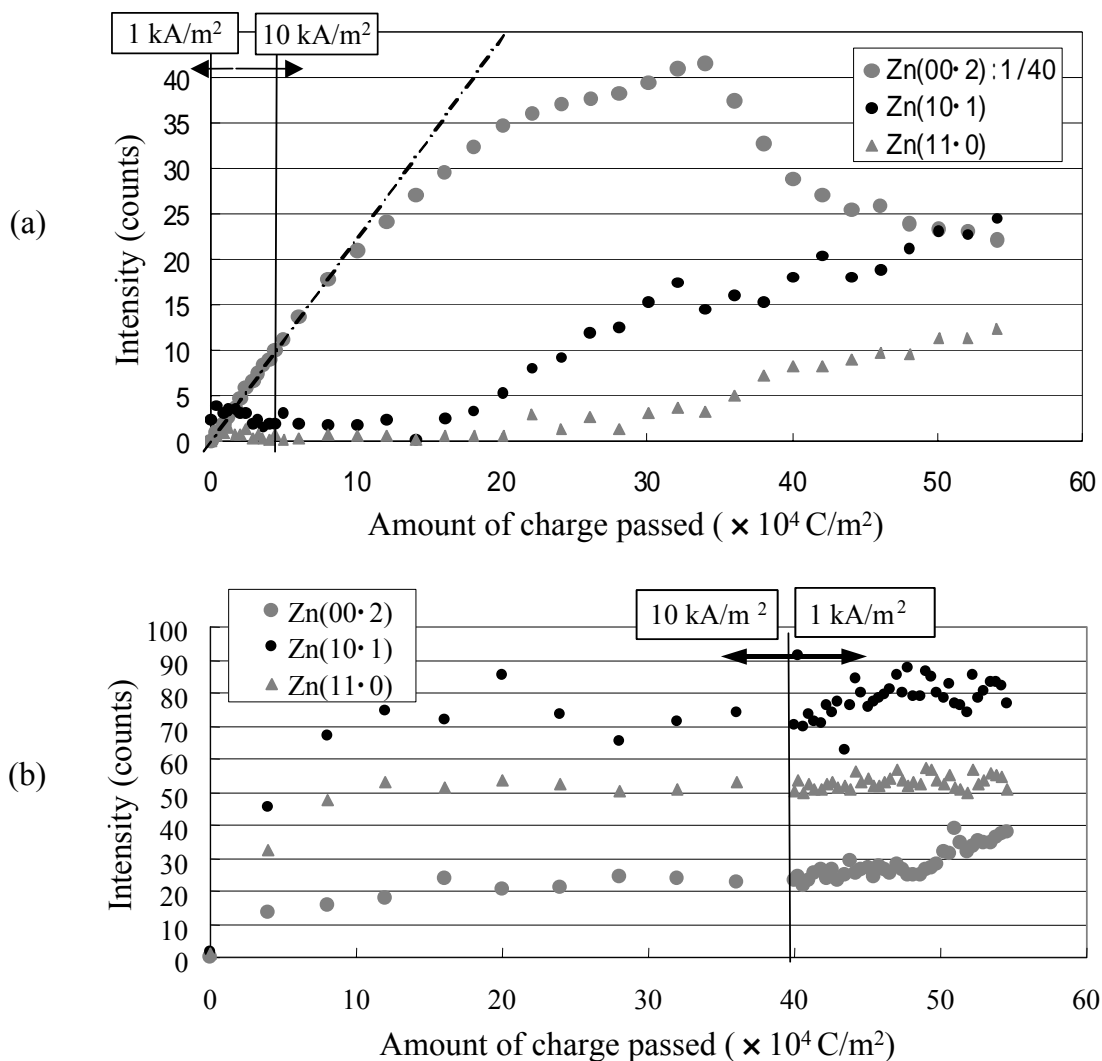


図 3-3-7 バルク成長領域で電流密度を突然変化させた場合の亜鉛電析層の結晶方位変化

(a) $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2 \rightarrow 10 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ 、(b) $10 \times 10^3 \text{ A/m}^2 \rightarrow 1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$

3-3-2-3 有機添加剤の影響

図 3-3-8 にポリエチレングリコールを 1 kg/m^3 添加した電解液を用いた場合の亜鉛めっき層の結晶方位と電流密度との関係を示す。カソード基板には、有機物を添加しなかった場合に Zn(00·2)面がエピタキシャル成長する、Fe(110)を用いた。電流密度 $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ および $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ のいずれの場合にも電析初期より

Zn(10・1)が優先析出しその後も継続して成長しており、Zn(00・2)の電析は殆ど認められない。このように吸着型有機添加剤は亜鉛のエピタキシャル成長領域、及びバルク成長領域いずれの領域においても結晶配向に影響を及ぼす。

電析前の鉄基板表面への有機物吸着状態を把握するため電極電位 -560 mV vs. SHE の下で、電気二重層容量を測定すると、有機物無添加時には $1.8 \times 10^{-1} \text{ F/m}^2$ 、添加時には $8.0 \times 10^{-2} \text{ F/m}^2$ であった。この結果から有機物の電極表面被覆率を Damaskin の方法²³を用いて計算すると約 0.8 となり、有機物は電極表面に強く吸着していると考えられる。また有機物添加めっき浴からバルク成長している時の電極電位を測定すると $E = -1.12 \text{ V vs. SHE}$ であり、添加しない時の $E = -0.74 \text{ V vs. SHE}$ に比べ 380 mV 卑な値を示した。以上の結果から添加した有機物は鉄基板表面に強く吸着しエピタキシャル成長領域に影響を与え、また電析時の過電圧を上昇させバルク成長領域にも影響を及ぼし Zn(00・2)の析出を抑制したと考えられる。

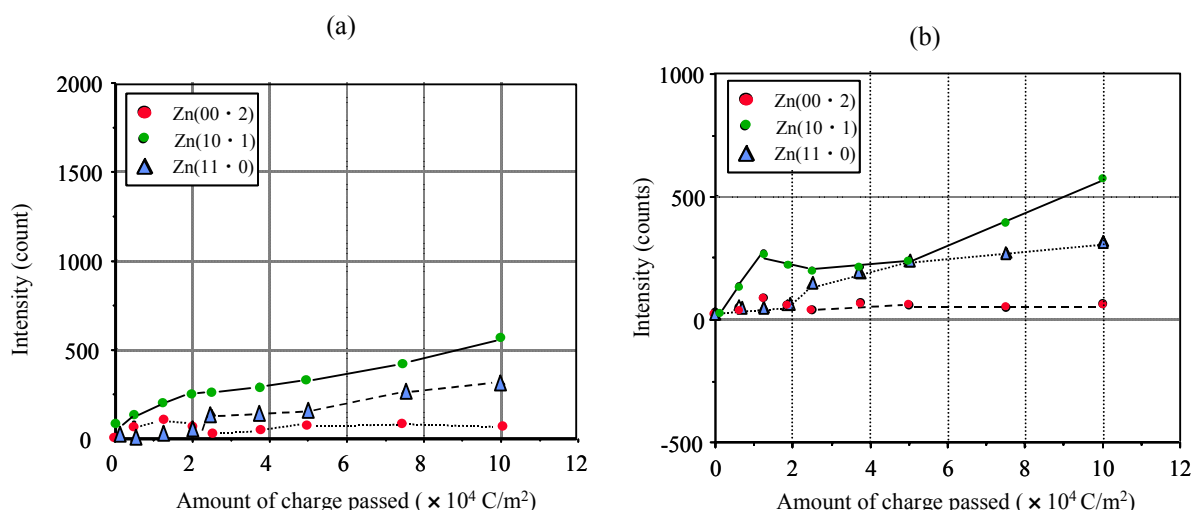


図 3-3-8 ポリエチレングリコール添加時の亜鉛電析の in-situ 連続 X 線回折強度変化 電流密度：(a) $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ 、(b) $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$

3-3-3 結 言

シンクロトロン放射光を用いた純鉄単結晶上への亜鉛電析物のその場構造解析を行ない以下の知見を得た。

- 1) 電解液層を薄く保ちつつ、均一な電流分布を確保出来る新たな電解槽を用いることで電解中の亜鉛電析物の結晶配向変化を連続的にその場観察することが可能と

なった。

2) 亜鉛析出層の結晶配向は純鉄単結晶基板の結晶面方位の影響を強く受ける電析初期のエピタキシャル成長領域と、電解条件のなかでも、特に過電圧が結晶配向を決定するその後のバルク成長領域に区別でき、エピタキシャル成長は電析層厚さ約 0.5 μm まで及ぶ。さらに各々の領域では以下の関係が成立する。

< エピタキシャル成長領域 >

Fe(100) // Zn(10 \cdot 1)

Fe(110) // Zn(00 \cdot 2)

Fe(111) // Zn(00 \cdot 2) の方位関係を維持

< バルク成長領域 >

低過電圧：Zn(00 \cdot 2) が優先成長

高過電圧：Zn(10 \cdot 1)、Zn(11 \cdot 0)が優先成長

3) バルク成長領域で、亜鉛電析過電圧を高い値から低い値へ変化させると極めて短時間に Zn(00 \cdot 2)の配向が増加を開始する。また一旦、Zn(00 \cdot 2)が析出すると電流値が高電流密度(高過電圧)に変化してもしばらくの間 Zn(00 \cdot 2)面が継続して析出する。

4) めっき液への吸着型有機物ポリエチレングリコールの添加は、亜鉛電析のエピタキシャル成長領域、バルク成長領域いずれにおいても亜鉛めっき層結晶配向に影響を及ぼし Zn(00 \cdot 2)面の析出を抑制する。

引用文献

1. 川辺正樹、鷺山勝、渡辺勉：CAPP-ISIJ、**3**(1990)、1533.
2. 木本雅也、坂根正、矢川敦久、渋谷敦義：CAPP-ISIJ、**8**(1995)、662.
3. G.J.Wenzloff C. J. Van Tyne and D. K. Matlock：The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel、The Minerals、Metals & Materials Society、1993、p.275.
4. J.H.Lindsay：Plating and Surface Finishing、March 1989、62.
5. K.Kamei and Y.Ohmori：J.Appl.Electrochem.、**17**(1987)、821.
6. 中野博昭、荒賀邦康、岩井正敏、川福純司：鉄と鋼、**83**(1997)、635.
7. 鷺山勝、川辺正樹、渡辺勉：鉄と鋼、**76**(1990)、1301.
8. A.Weymeersch、R.Winand and L.Renard：Plating and Surface Finishing、**68**(1981)、118.
9. G.Binnig、H.Rohrer、Ch.Gerber and E.Weibel：Phys.Rev.Lett.、**49**(1982)、57.
10. R.Sonnenfeld and P.K.Hansma：Science、**232**(1986)、211.
11. 板谷固液界面プロジェクト Finnal Report、1997、科学技術振興事業団.

12. 板谷謹悟 : 科学、 **678**(1997)、 589.
13. Z.Chen、 J.Li and E.Wang : *J.Electroanal.Chem.*、 **373**(1994)、 83.
14. R.J.Nichols、 W.Beckmann and H.Mayer、 N.Batina and D.M.Kolb :
J.Electroanal.Chem.、 **330**(1992)、 381.
15. D.R.Salinas、 E.O.Cobo、 S.G.Garcia and J.B.Bessone : *J.Electroanal.Chem.*、 **470**(1999)、
120.
16. 小浦延幸 : ファインプレーティング、 **42**(1996)、 1.
17. W.Kossel : *Nachr.Ges.Wiss.Gottingen*、 (1927)、 135.
18. I.N.Stranski : *Z.Phys.Chem.*、 **136**(1928)、 259.
19. W.K.Burton、 K.N.Cabrera and F.C.Frank : *Nature*、 **163**(1949)、 57.
20. K.Kondo、 T.Murakami、 F.Cerwinski、 K.shinohara : *ISIJ International*、
37(1997)、 140.
21. 渡辺徹 : 表面技術、 **40**(1989)、 1221.
22. N.A.Pangarov : *J.Electroanal.Chem.*、 **9**(1965)、 70.
23. B.B.Damaskin : *Zh.Fiz.Khim.*、 **36**(1962)、 2530.

第4章 亜鉛 - クロム合金電析機構の電気化学解明

4-1 緒言

亜鉛 - クロム合金めっきは、耐食性をはじめとする優れた性能を有し、次世代自動車用鋼板として積極的に開発が進められた¹⁻³。クロムは析出平衡電位が亜鉛に近いにも関わらず、単純な水和 Zn^{2+} イオンと水和 Cr^{3+} イオンを含有する水溶液からは析出しない。これは三価クロム水和イオンが内部混成軌道の関わる置換不活性錯イオンで、還元の過電圧が大きいと説明されている。水溶液からの金属電析に関する Piontelli の分類⁴ によればクロムは不活性金属に属し、電析に際して多量の水素ガスが発生することが知られている。また水溶液からの合金電析可能な系に関する Brenner の分類⁵ にも亜鉛 - クロム合金の記載は無い。

亜鉛 - クロム合金めっきにおいては、特定の添加剤なしではクロムを共析させることは困難であるとされている。クロムの共析を可能とする添加剤としてはポリエチレングリコール (PEG)^{6, 7}、アセチレングリコール⁸、ゼラチン⁹ 等の有機物が報告されている。これらの報告では Zn^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンの複合水和物を經由して電析が進行し、添加剤は電析時の電極電位を Cr^{3+} イオンが還元可能な電位まで分極する作用を有すると説明されている。その他の添加剤としてはコロイダルシリカ¹⁰ が報告されており、 Cr^{3+} イオンが吸着したシリカコロイドがカソードに凝集することによりクロムの誘起共析が起これと説明されている。

これまで添加剤自身の挙動に関する詳細な調査はなく、またその亜鉛及びクロムの還元挙動に与える影響に関しては不明な点が多い。本研究では有機添加剤の作用効果を電気化学的に明確にする目的で、 Zn^{2+} イオン及び Cr^{3+} イオンの還元反応に与える影響を水銀めっきを施した回転リング金電極を用いた分極測定で明らかにした。また回転リング亜鉛電極を用いたインピーダンス測定で有機物の吸着過程に関する検討を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 電気亜鉛 - クロム合金めっき

アルカリ脱脂と硫酸酸洗した冷延鋼板(めっき部分サイズ: 218 mm × 100 mm)をカソードとし、極間 10 mm で白金アノードに対向して設置し、めっき液を流動させながら表 4-2-1 に示した条件で電気亜鉛 - クロム合金めっきを施した。所定の通電量に達した段階でめっき鋼板を電解槽から素早く取り出し、水洗・乾燥した

後、蛍光 X 線を用いて亜鉛及びクロムの付着量を測定した。表 4-2-2 に試験に供した添加剤の特徴を示す。エチレンオキシド基のみを有し分子量の異なる添加剤 A , B と、炭素原子数 12 の炭化水素基とエチレンオキシド基の双方を有する添加剤 C を用いた。

表 4-2-1 電解条件

めっき液	(組成) $\text{ZnSO}_4 = 1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 0.5 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.25 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ $\text{pH} = 1.2$ (H_2SO_4 で調整) 添加剤 1.0 kg/m^3 温度 $= 50^\circ\text{C}$
めっき液流速	1.0 m/s
電 流 密 度	$1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$
通 電 量	$6 \times 10^4 \text{ C/m}^2$

表 4-2-2 使用した添加剤の特徴

添加剤	炭化水素基 (Head)	エチレンオキシド基 (Tail)
A	無し	分子量 400
B	無し	分子量 1540
C	C_{12}	分子量 400

4-2-2 電気化学測定

クロム及び亜鉛は比較的卑な金属で、電気化学測定を行う際、水素ガス発生を抑制することが重要な因子である。この点から従来の研究では水素ガス発生過電圧の高い水銀をカソードとして用いた水銀滴下電極 (ポラログラフィー) による研究が殆どであった。しかしこの方法は水銀を微小孔から滴下させるため、常に新しい電極表面と電極近傍の電解液条件が得られる反面、電極表面積が時間とともに変わるため、定量的な解釈が困難という難点がある。

これらの点を考慮し、本実験では金表面に水銀めっきを施した回転リング金電

極を用い亜鉛 - クロム合金電析の分極測定を行った。金電極表面への水銀めっきは 10 mol/m^3 硝酸水銀水溶液中で白金を対極として、電流密度 $0.023 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ で通電量 $0.45 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ の条件で行った。使用した回転電極の形状は内径 6 mm 、外径 8.2 mm (表面積 $0.245 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) のリング状で、分極測定時に発生する水素ガスが電極中心部に停留することによる悪影響 (ノイズ発生) を回避した。

一方、有機添加剤の吸着測定には回転リング亜鉛電極を用いた。純度 99.99% の多結晶亜鉛を上述の回転リング金電極と同一のサイズに加工した。この電極表面を 4000 番のエメリー紙で研磨後、50 nm のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げを行ない供試した。

図 4-2-1 に本実験に用いた電気化学槽の模式図を示す。回転リング電極と白金対極の間に最大孔径 $0.125 \text{ }\mu\text{m}$ 、厚み $5 \text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン隔膜を設置し、対極 (アノード) で生成すると考えられる Cr^{6+} イオンの影響を回避した。また参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。

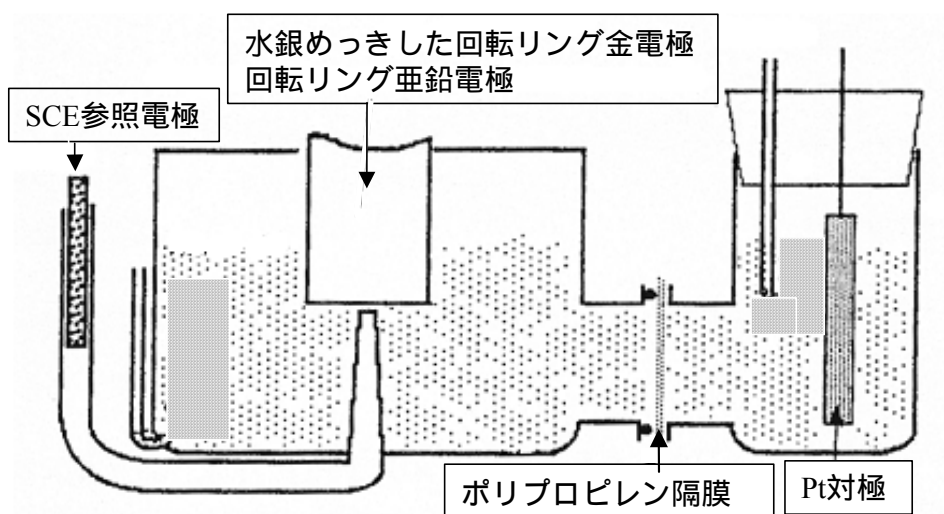


図 4-2-1 電気化学槽の模式図

表 4-2-3 に本研究で亜鉛-クロム合金電析の電気化学測定に用いた溶液条件を示す。水溶液の調整には全て市販特級の試薬と脱イオン水 (電気伝導度 $6 \times 10^{-6} \text{ 1/}\Omega\text{m}$) を用い、実験前に約 1 時間水溶液へ窒素ガスバブリングを行い脱気した。実験は全て常温 ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) で実施した。電極回転数、電位走査速度はそれぞれ 2000 rpm 及び 10 mV/s 一定に保ち、回転電極の電位を -0.8 V vs SCE から卑な方向に走査した。

電極界面の電気二重層容量求めるインピーダンス測定は、電極電位を一定に保

った状態で 30 mV の交流電圧を印加し、周波数範囲 65000 ~ 1 Hz で走査して行った。得られた Cole-Cole プロットから二重層容量を求めた。

表 4-2-3 電解条件

めっき液	(組成) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 0、1、5、10 \text{ mol/m}^3$ $\text{ZnSO}_4 = 0、1、5、10 \text{ mol/m}^3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 100 \text{ mol/m}^3$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ mol/m}^3$ $\text{pH} = 2.7$ (H_2SO_4 で調整) 温度 = 50 °C
添加剤 A、B 及び C	無し あるいは 1.0 kg/m ³

4-3 結果と考察

4-3-1 添加有機物が亜鉛 - クロム合金電析物のクロム含有量に与える影響

表 4-3-1 に添加剤が亜鉛 - クロム合金電析物のクロム含有量に与える影響を示す。従来報告されているように添加剤無しではクロムは亜鉛と共析しない。一方、エチレンオキシド基を有する添加剤を使用すると、分子量が高い添加剤 B では 14.9 wt% のクロムが共析した。さらに疎水性の炭化水素基を有する添加剤 C ではクロムの共析率がさらに向上した。

表 4-3-1 添加剤が亜鉛-クロム合金電析物の
クロム含有量に与える影響

添加剤	めっき層中クロム含有率 (wt%)
無し	0
A	0
B	14.9
C	16.1

4-3-2 有機添加剤のクロムイオン及び亜鉛イオンの還元電位への影響

水銀めっきを施した回転リング金電極を用いて、三価クロムイオンあるいは亜鉛イオンの還元反応に関する定量的な議論が可能かどうかを検討する目的で、めっき溶液中の Cr^{3+} イオン及び Zn^{2+} イオン濃度を变化させたカソード分極測定をお

こなった。図 4-3-1 にめっき液に Cr^{3+} 濃度を 0、1、5、10 mol/m^3 と変化させた場合のボルタメトリーを示す。 $E = -1.1 \text{ V vs. SCE}$ 付近から反応 $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ に伴う還元電流の立ち上がり(第一段)が、また $E = -1.45 \text{ V vs. SCE}$ 付近から反応 $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$ に伴う電流の立ち上がり(第二段波)が検出された。これらの電位は Willis が $1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \text{ K}_2\text{SO}_4$ を支持電解質に用いて調査した値 $E(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -1.26 \text{ V vs. SCE}$ 、 $E(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -1.58 \text{ V vs. SCE}$ に¹¹ 比較的良く一致する。第一段波の最大電流値と Cr^{3+} イオン濃度との関係を図 4-3-2 に示した。 Cr^{3+} イオン濃度に比例し第一段波の電流値は上昇する。ピーク電流値から系を可逆過程と仮定して Levich の式を用いて¹² Cr^{3+} イオンの拡散定数を求めると $4.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、報告値 $6.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と¹³ オーダー的には一致する。一方、2 電子反応と考えられる第二段波の強度は第一段波の 2 倍より大きく、また Cr^{3+} イオン濃度に対する比例関係が保たれていない。これは Lingane も記述しているように¹⁴ 触媒的に進行する水素発生反応の影響であると考えられる。以上の結果より回転リング金電極を用いることで三価クロムイオンの還元反応に関する議論が可能である。

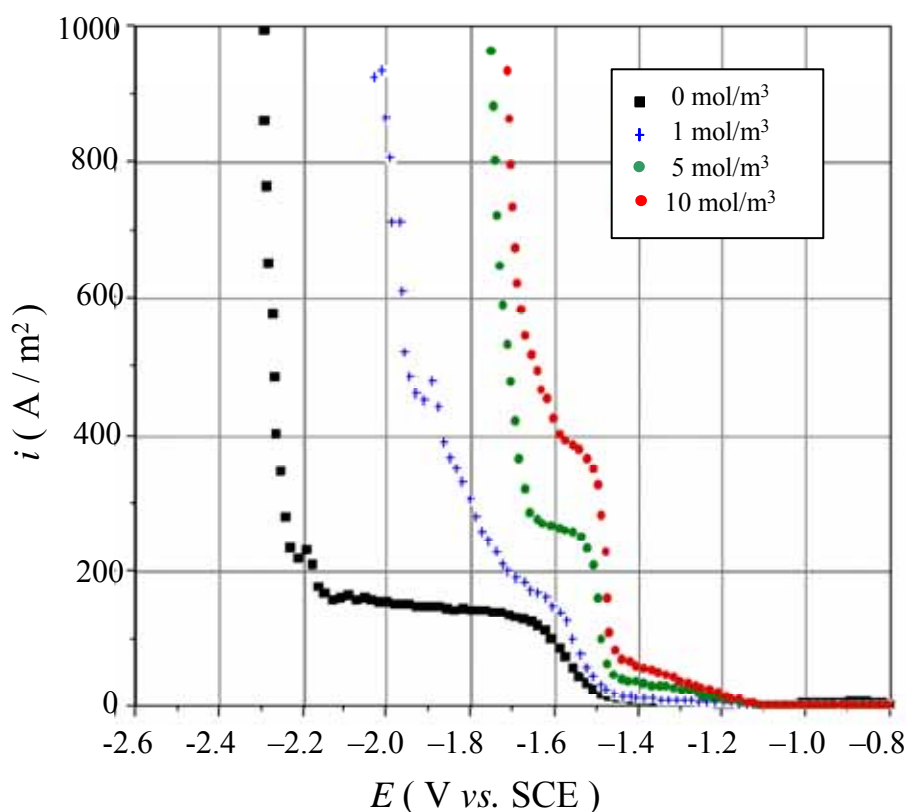


図 4-3-1 カソード分極特性に及ぼす Cr^{3+} 濃度の影響

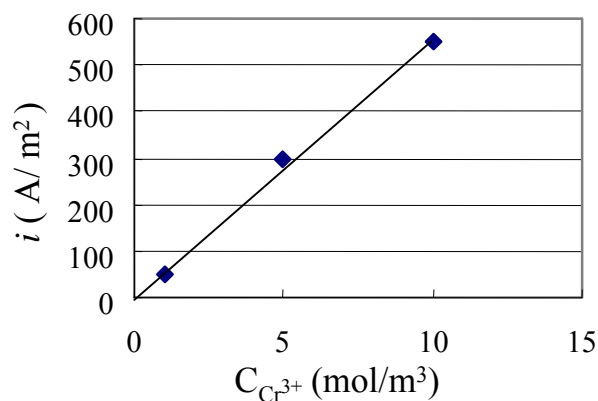


図 4-3-2 還元第一波の電流値と Cr^{3+} 濃度との関係

図 4-3-3 に Cr^{3+} イオン濃度を 10 mol/m^3 に固定し、 Zn^{2+} イオン濃度を $0, 5, 10 \text{ mol/m}^3$ と変化させためっき液のカソード分極特性を示す。 $E = -1.05 \text{ V vs. SCE}$ から現われる電流の立ち上がりは Zn^{2+} イオン濃度と共に増大し反応 $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ に対応していると考えられる。前述した Levich の式を用いて Zn^{2+} イオンの拡散定数を推定すると $7.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、報告値 $7.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と¹² 極めて良い一致を示し、本測定で Zn^{2+} の還元反応に関する電位・電流値に関し議論できることが明らかになった。

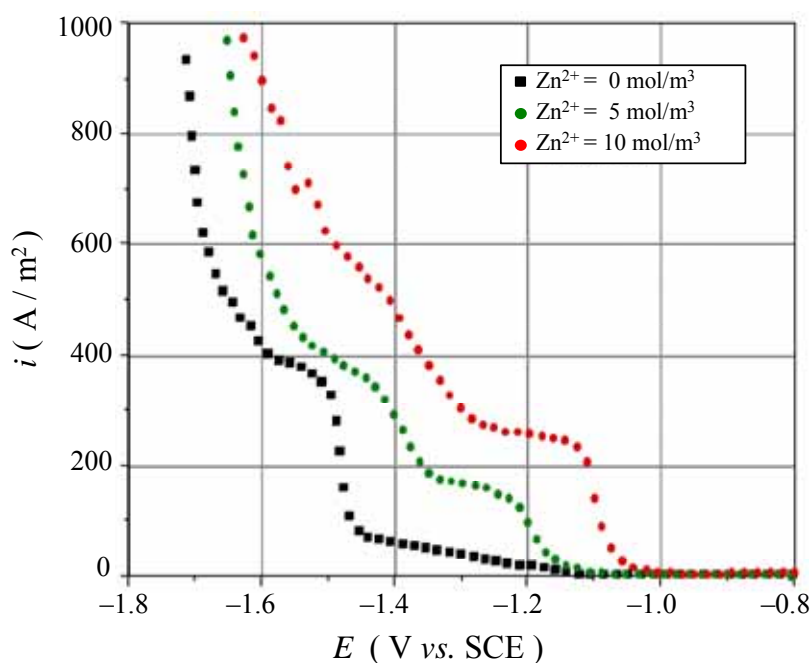


図 4-3-3 カソード分極特性に及ぼす Zn^{2+} イオン濃度の影響
(めっき浴中の Cr^{3+} イオン濃度を 10 mol/m^3 に固定)

図 4-3-4 に Cr^{3+} イオンのみを 10 mol/m^3 含んだめっき液と Zn^{2+} イオン及び Cr^{3+} イオンをそれぞれ 10 mol/m^3 含んだめっき液のカソード分極特性に与える添加剤の影響を示す。図 4-3-4(a)からわかるように、添加剤の無い時には Cr^{3+} イオンのみを含んだ溶液では前述の様に $E = -1.1 \text{ V vs. SCE}$ 付近から Cr^{3+} イオンの Cr^{2+} イオンへの還元電流が、また $E = -1.45 \text{ V vs. SCE}$ 付近から Cr^{2+} イオンの金属 Cr への還元電流が認められる。添加剤が共存すると分極曲線は若干卑側にシフトし、その分極の程度は添加剤 $A > B > C$ の順番で効果が大きい。一方 Zn^{2+} イオン及び Cr^{3+} イオンを含んだ溶液では、添加剤が無い時には電位 -1.0 V から反応 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$ に伴う還元電流が立ち上がり約 250 A/m^2 の限界電流を示した後、反応 $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ に伴う電流が重畳する。これに添加剤を加えると Zn^{2+} イオンの還元反応が優先的に抑制され、亜鉛-クロム合金電気めっき時にクロムの共析を可能にする添加剤ほどその分極の程度は大きく、本研究で使用した添加剤 C では Cr^{2+} イオンが還元される電位と Zn^{2+} イオンが還元される電位がほぼ一致する。

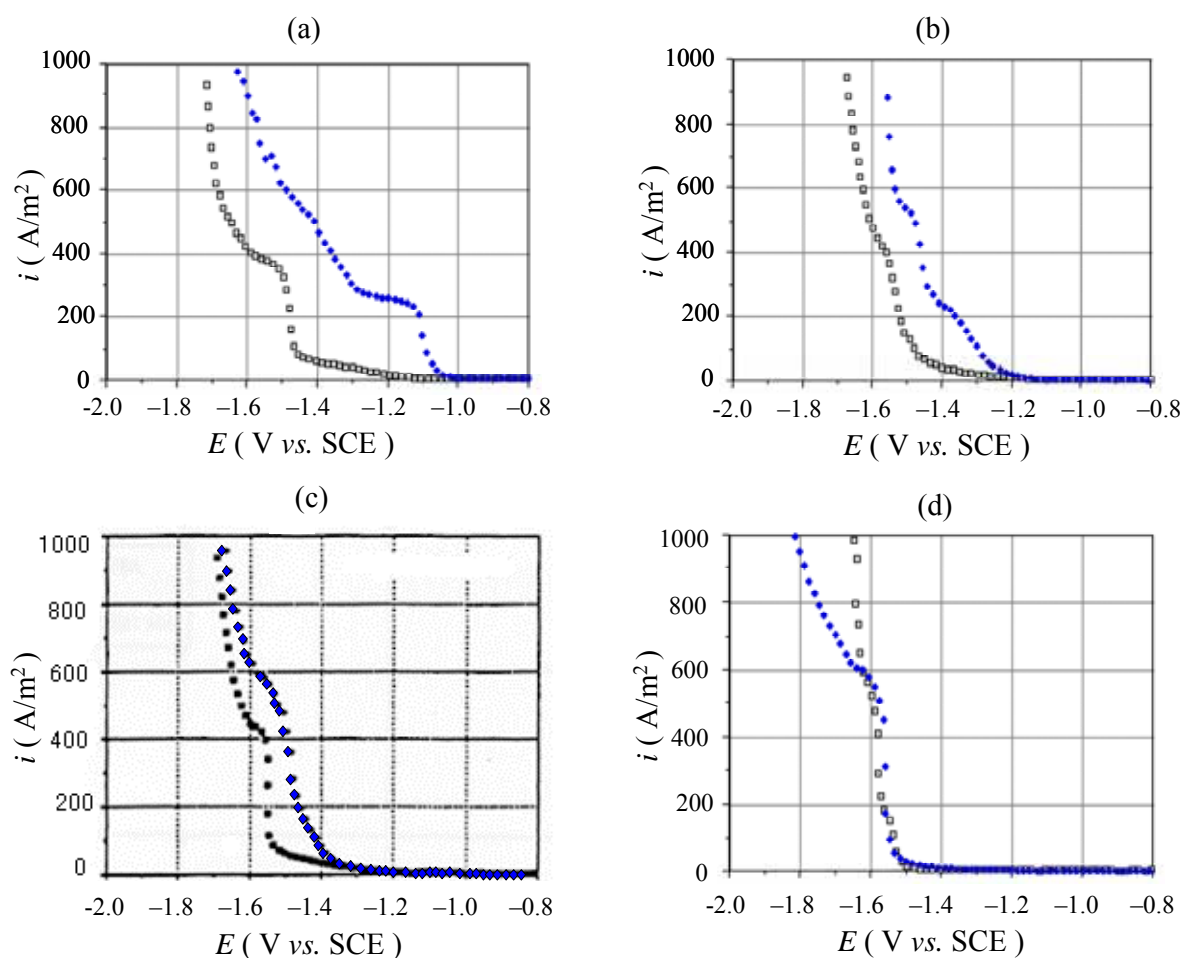


図 4-3-4 Cr^{3+} イオンおよび Zn^{2+} イオンの還元にあつた添加剤の影響

(a) 添加剤無し、(b) 添加剤 A 1 kg/m^3 、(c) 添加剤 B 1 kg/m^3 、(d) 添加剤 C 1 kg/m^3
 (□ : $10 \text{ mol/m}^3 \text{ Cr}^{3+}$ 、● : $10 \text{ mol/m}^3 \text{ Cr}^{3+} + 10 \text{ mol/m}^3 \text{ Zn}^{2+}$)

添加剤が Zn^{2+} イオンおよび Cr^{2+} イオン還元反応の半波電位 (拡散電流値の半分の電流を示す電位) に与える影響を示したのが図 4-3-5 である。上述のようにクロムの共析を可能とする添加剤は Zn^{2+} イオンの還元を優先的に抑制し Cr^{2+} イオンが還元される電位に近づく効果がある。また反応 $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ の拡散限界電流に及ぼす添加剤の影響を図 4-3-6 に示す。添加剤の有無によらず拡散限界電流は一定で、変化が無いことが分かる。なお添加剤 C を使用した場合には、水素発生反応の影響で拡散限界電流の明確なピークが存在しないため求めることができなかった。

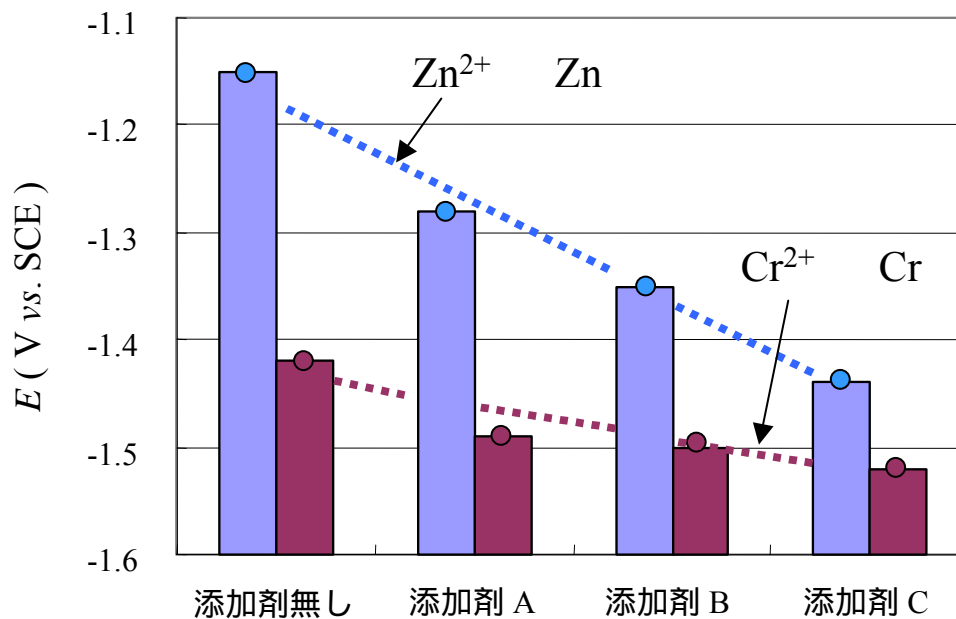


図 4-3-5 添加剤の種類と Zn^{2+} イオン、 Cr^{2+} イオンの還元半波電位との関係
 $10 \text{ mol/m}^3 \text{Cr}^{3+}$ - $10 \text{ mol/m}^3 \text{Zn}^{2+}$ 、各添加剤 1.0 kg/m^3

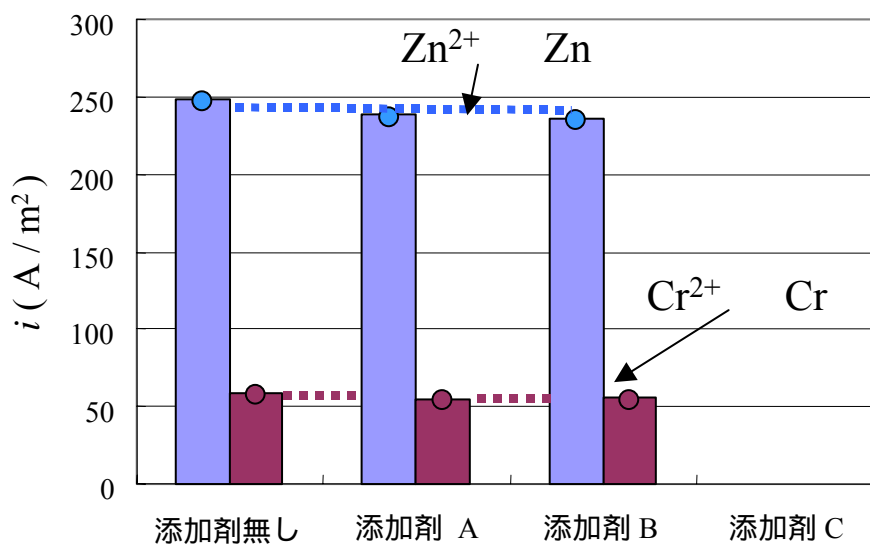


図 4-3-6 添加剤の種類と Zn^{2+} イオン、 Cr^{2+} イオンの拡散限界電流との関係
 $10 \text{ mol/m}^3 \text{Cr}^{3+}$ - $10 \text{ mol/m}^3 \text{Zn}^{2+}$ 、各添加剤 1.0 kg/m^3

4-3-3 有機添加剤の吸着挙動

有機添加剤の吸着挙動を調査する目的で回転リング亜鉛電極を用い、めっき液から金属イオン Cr^{3+} 及び Zn^{2+} を抜いて、添加剤 1.0 kg/m^3 のみを含む溶液のカソード分極曲線を測定した。その際、使用した電極から亜鉛が溶解しない電位 $E = -1.1 \text{ V vs. SCE}$ から負側に 10 mV/s の速度で電極電位を走査した。図 4-3-7 はその結果を示したものである。添加剤がない溶液では水素ガス発生反応のみが観察されるが、その電流は $E = -1.4 \text{ V vs. SCE}$ 付近かで明確な平坦部を示し拡散律速となる。電位が -1.6 V vs. SCE になると H_2O の分解反応に伴う電流が立ち上がる。一方、添加剤が存在すると水素ガス発生反応が抑制され分極曲線は卑な側へシフトし、その程度は長鎖型の基を持つ添加剤 A、B では分子量に依存し、疎水性の官能基を有する添加剤 C ではその効果はさらに高まる。

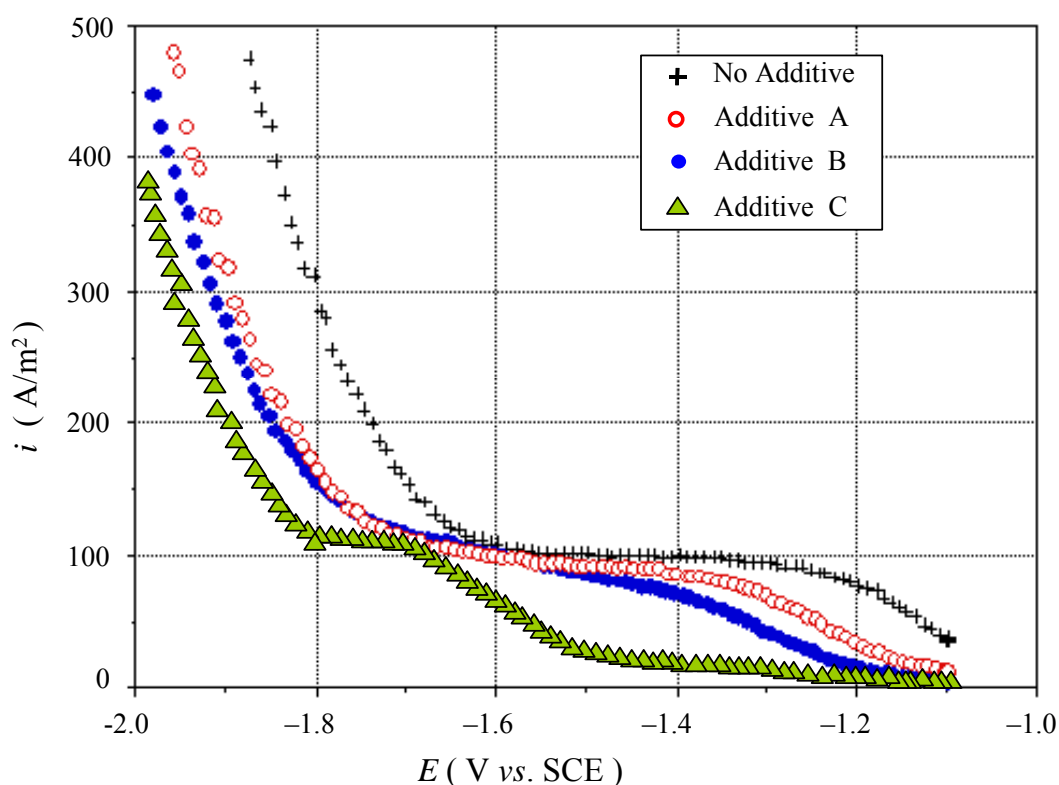


図 4-3-7 添加剤が金属イオンを抜いた溶液の分極特性に与える影響
溶液： $100 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{pH} = 2.7$ 、添加剤： 1.0 kg/m^3 、
電極の回転数：1000 rpm

図 4-3-8 に添加剤のないめっき浴を用いて、いくつかの電極電位で亜鉛電極のインピーダンス測定を行った結果を Cole-Cole プロットで示す。 $E = -1.1 \text{ V vs. SCE}$ では、重畳交流電圧の周波数が $65000 \sim 1 \text{ Hz}$ の領域でプロットは反応抵抗を示す半円となり、電極反応は電荷移動律速となっている。一方、 $E = -1.4 \text{ V vs. SCE}$ では、重畳交流電圧の周波数の高い所で、プロットは 45° の傾きをもつ直線を示し (Warburg インピーダンス)、周波数が減少するに従い濃度境界層の影響でプロットは実数軸方向に偏位する。さらに電極電位が -1.6 V vs. SCE まで下がると水の分解反応による別の半円が出現し $E = -1.9 \text{ V vs. SCE}$ では水の分解反応のみの半円へと推移する。

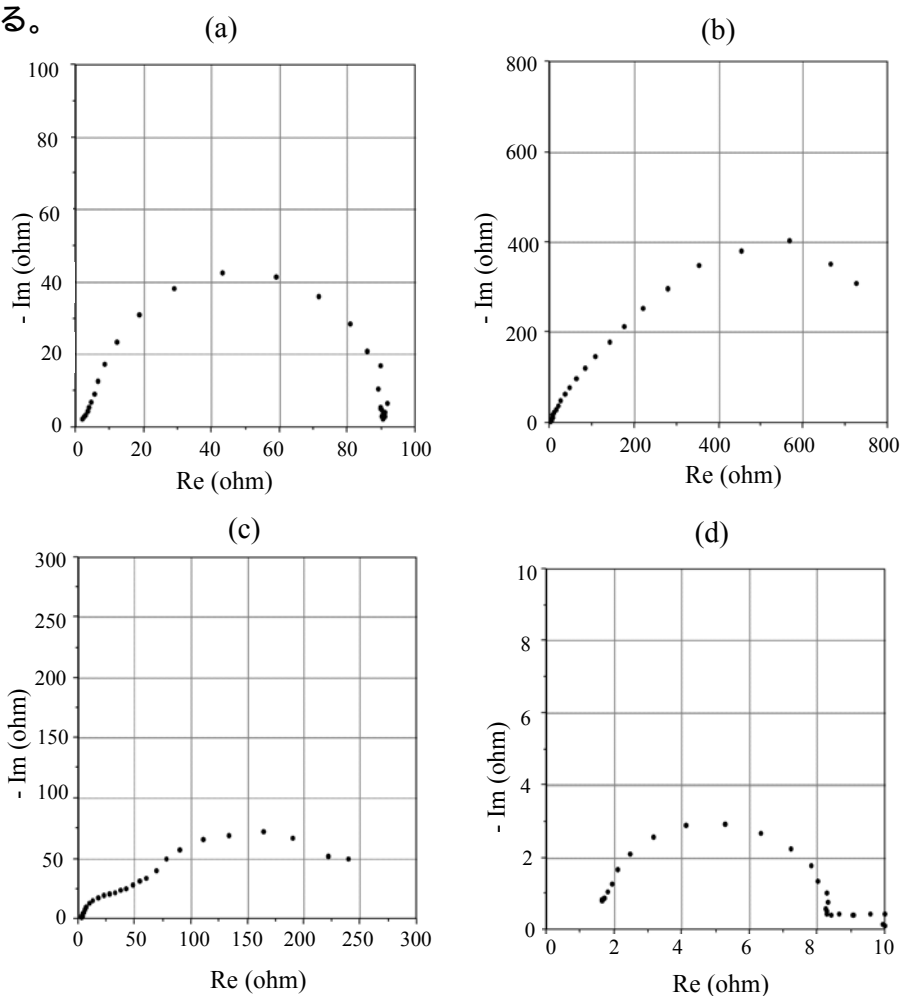


図 4-3-8 添加剤のないめっき浴中に亜鉛電極を各電極電位に保持した時の電極インピーダンス測定結果

(a) $E = -1.1 \text{ V vs. SCE}$ 、 (b) $E = -1.4 \text{ V vs. SCE}$

(c) $E = -1.6 \text{ V vs. SCE}$ 、 (d) $E = -1.9 \text{ V vs. SCE}$

めっき水溶液： $100 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{pH} = 2.7$ 、 亜鉛電極回転数 1000 rpm

本研究のインピーダンス測定系の等価回路を図 4-3-9 に示す。この等価回路に従うと、回路のインピーダンスは次式で表わされる。

$$Z(\omega) = R_s + 1/(1/R_{ct} + jC_{dl}\omega) \quad (j \text{ は虚数単位}) \quad (4-1)$$

ここで ω は重畳交流周波数である。Cole-Cole プロット上で半円の頂点のデータが観察される重畳交流の周波数を ω_0 とすると、対応する電気二重層容量は $C_{dl} = 1/R_{ct}\omega_0$ から計算できる¹⁵。そこで、添加剤の有無が二重層容量に及ぼす影響を調べるため、図 4-3-10 に二重層容量と電極電位との関係を示した。同一電位で比較すると電気二重層容量は $C_{dl}(\text{無添加}) > C_{dl}(\text{添加剤 A}) > C_{dl}(\text{添加剤 B}) > C_{dl}(\text{添加剤 C})$ の順となり、このことは添加剤の吸着は 添加剤 C > 添加剤 B > 添加剤 A の順に強いことがわかる。特に添加剤 C においては電極電位が -1.1V vs. SCE から -1.6V vs. SCE の範囲で二重層容量が低い値を示しており、吸着能力が高いと考えられる。また電極電位が -1.6V vs. SCE より低い領域で、二重層容量が増加傾向を示すのは水の電気分解に伴うガス発生の影響と考えられる。

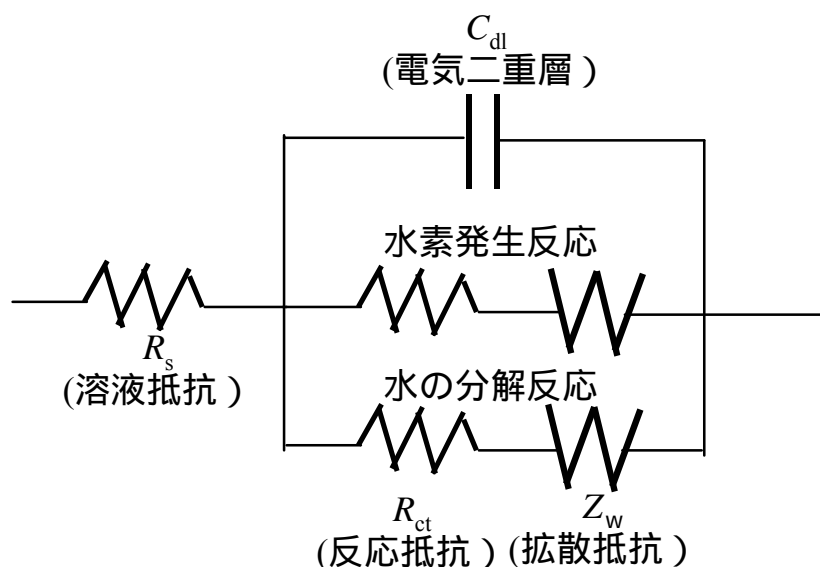


図 4-3-9 本研究で採用した測定系の等価回路

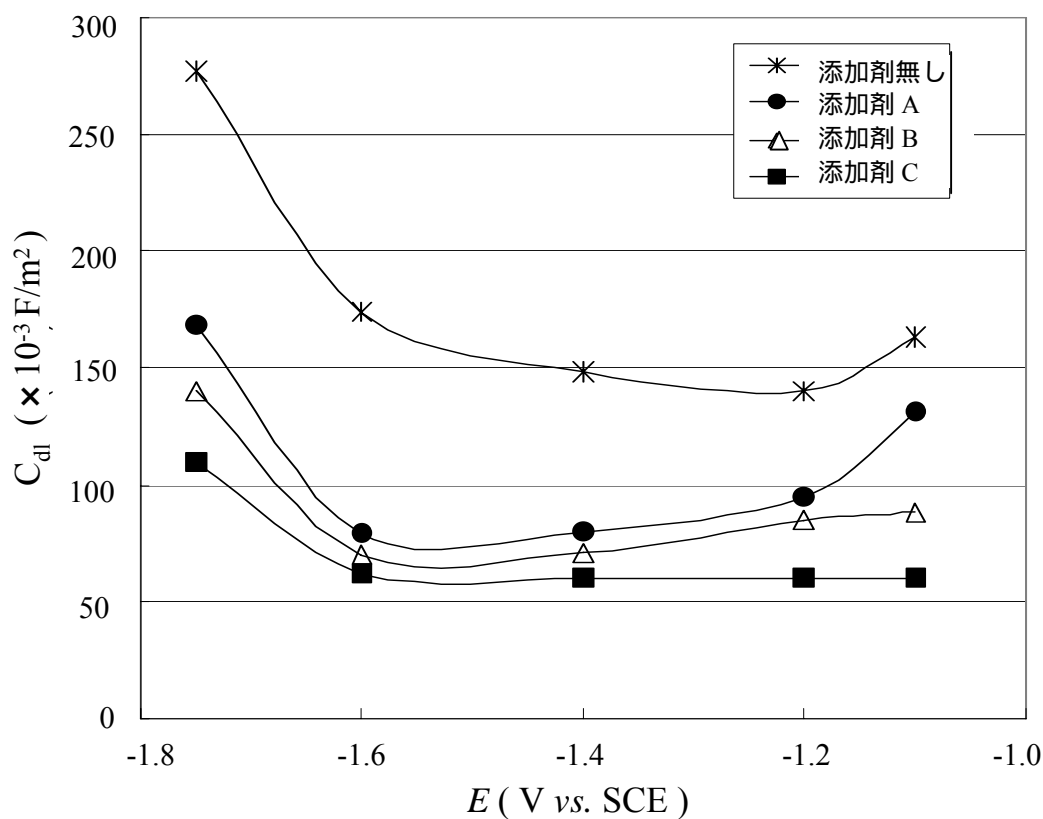


図 4-3-10 電気二重層容量に及ぼす添加剤種の影響

添加剤の吸着強度を定量化する目的で、以下の仮定において添加剤の表面被覆率を計算した。

- 1) 電気二重層容量の低下は表面被覆率に比例する¹⁶。
- 2) C-H 結合を有する有機添加物が電極表面を完全に被覆した場合の電気二重層容量は $50 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$ である¹⁷。

上記の仮定の下で推定した表面被覆率を電極電位に対して示したのが図 4-3-11 である。疎水性の官能基を有する添加剤 C は電極電位の広い範囲で 0.9 以上の被覆率を示している。

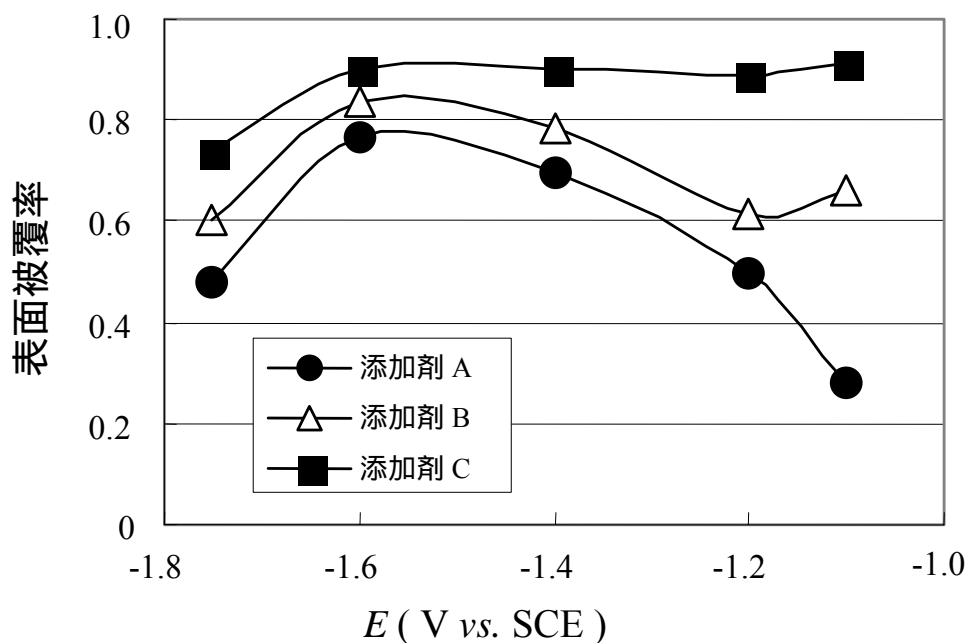


図 4-3-11 電極電位と添加剤の表面被覆率との関係

さらにこのように推定した添加剤の被覆率と Zn^{2+} イオンおよび Cr^{3+} イオンの還元反応抑制効果との関係を調べるため、前述の水銀めっきを施した回転リング金電極を用いて求めた Zn^{2+} イオンおよび Cr^{3+} イオンの還元半波電位と $E = -1.5\text{V vs. SCE}$ での表面被覆率との関係を図 4-3-12 に示す。図から添加剤の表面被覆率が大きくなるほど各イオンの還元半波電位が卑な方向へシフトすることがわかる。このことは強く吸着する添加剤ほど Zn^{2+} イオンおよび Cr^{3+} イオンの還元反応に対する分極作用が大きくなること、つまりクラウンエーテルの吸着挙動と亜鉛析出抑制効果の関係を調べた金子らの報告¹⁸と一致する。図 4-3-12 から明らかなように、同じ被覆率であっても分極の程度が Zn^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンで大きく異なっており、 Zn^{2+} イオンの還元反応が優先的に分極されるが、これは亜鉛 - クロム合金電析を可能とする有機添加剤の重要なポイントである。

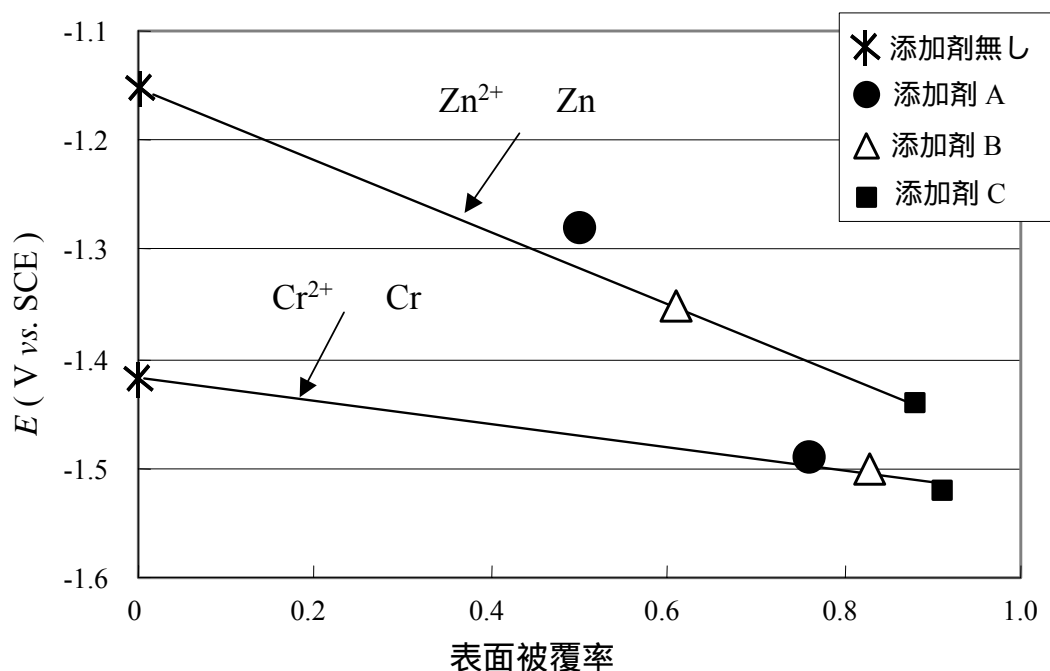


図 4-3-12 Zn^{2+} イオンおよび Cr^{3+} イオンの還元半波電位と表面被覆率との関係

4-4 結 言

亜鉛 - クロム合金めっきにおける有機添加剤の作用効果を調べるため、めっき液循環型電解装置を用いてクロム共析率に及ぼす添加剤の影響を調査した。また水銀めっきを施した回転リング金電極を用いて Zn^{2+} イオン及び Cr^{3+} イオンの還元反応に与える添加剤の影響を、また回転リング亜鉛電極を用いたインピーダンス測定で有機添加剤の吸着過程に関する検討を行い以下の知見を得た。

- 1) 有機添加剤が存在しないとクロムは共析しないが、分子量の大きいエチレンオキシド基を有する添加物を添加するとクロムの共析が可能となる。また疎水性の炭化水素基を有する添加剤を用いるとクロムの共析率がさらに向上する。
- 2) 亜鉛電極表面への有機添加剤の吸着挙動に関しては、直鎖型有機物では分子量が大きい程、また疎水性の官能基を有する有機物ほど強く吸着する。使用した有機物が存在すると、インピーダンス測定から求めた電気二重層容量は $60 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$ 程度まで低下し、これは有機物の電極表面被覆率 0.9 程度に相当する。
- 3) 強く吸着する有機物ほど Zn^{2+} イオン及び Cr^{3+} イオンの還元反応に対する分極

作用が大きく、その程度が Zn^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンで大きく異なり、 Zn^{2+} イオンの還元反応が優先的に分極される。特に疎水性の炭化水素基を有する有機物を添加すると Cr^{2+} イオンの還元電位と Zn^{2+} イオンの還元電位がほぼ一致する。

4) 亜鉛 - クロムの合金電析を可能とする有機添加物の作用効果は、電極表面に吸着し、 Zn^{2+} イオンの還元反応を優先的に分極し、 Cr^{2+} イオンの還元電位に近づけることである。

引用文献

1. 鈴木真一、金丸辰也、新井勝利、深田新、近田滋：材料とプロセス、**4**(1991)、1601.
2. 深田新、近田滋、新井勝利、鈴木真一、金丸辰也：材料とプロセス、**4**(1991)、1602.
3. 堺裕彦、岩井正敏、山口雅彦：特公平3-120393(1991).
4. R. Piontelli：CITCE2、Butterworths、London(1951)、p.163.
5. A. Brenner：Electrodeposition of Alloys、Principles and Practice、Vol. and 、Academic Press、New York、1963.
6. Ye Lin、大貝猛、秋山徹也、福島久哲、山内裕樹：表面技術、**47**(1996)、868.
7. T.Akiyama、S.Kobayashi、Joon-Seo、T.Ohgai and H.Fukushima：J.Appl.Electrochem.、**30**(2000)、817.
8. 中小路尚匡、片桐知克、長谷川和弘、望月一雄、森戸延行：表面技術協会第92回講演大会要旨集、p.28(1995).
9. 中小路尚匡、片桐知克、長谷川和弘、望月一雄、森戸延行：表面技術、**54**(2003)、523.
10. A.Takahashi、Y.Miyoshi and T.Hada：J.Electrochem.Soc.、**141**(1994)、954.
11. J.B.Willis：J.Am.Chem.Soc.、**67**(1945)、547.
12. A.L.Bard and L.R.Faulkner、Electrochemical method、John Wiley & Sons、1980、p218.
13. 電気化学データブック、ア・エム・スオーチンほか、新日本鑄鍛造協会(1982).
14. J.J.Lingane and R.L.Pecsok：J.Am.Chem.Soc.、**71**(1949)、425.
15. 逢坂哲哉、小山昇：電気化学法ー基礎測定マニュアル、講談社サイエンティフィク(1992).
16. 北原文雄、渡辺昌編、界面電気現象(基礎・測定・応用)共立出版、1972、p157.
17. B.B.Damaskin：Zh.Fiz.Khim.、**36**(1962)、2530.
18. 金子紀男、根津弘幸：電気化学、**49**(1981)、752.

第5章 結 論

電気亜鉛めっき鋼板は家庭用電機製品分野で多く用いられており、海外の一部では自動車用鋼板としても使用されている。家庭用電機製品分野においては使用する電気亜鉛めっき鋼板の耐食性のみならず色調・外観の均一性が要求され、これを支配する電析亜鉛の結晶形態(大きさ、形、表面凹凸)並びに結晶配向を制御することは非常に重要である。

本研究ではめっき層の結晶配向性に着目し、これを支配する要因として基板の表面状態とめっき条件の影響を検討した。その結果、基板表面に特定元素が存在すると電析亜鉛の結晶配向性が変化するが、それは競合して進行する水素発生反応が変化し、亜鉛電析反応の過電圧に影響を与えるためであることを明らかにした。まためっき条件としては電解条件並びにめっき浴組成が電析亜鉛の結晶配向に大きな影響を与えるが、これらは亜鉛電析時の濃度過電圧で一義的に整理できることを明らかにした。

また亜鉛電析過程をその場で観察するSPM形態観察から生成する核の形態および成長様式を、またシンクロトロン放射光を用いた結晶配向その場観察から鉄基板の結晶方位及び電解条件が亜鉛電析初期過程の結晶配向に与える影響を評価し、エピタキシャル成長する領域とバルク成長する領域を分離した。

さらに高耐食合金電気めっきである亜鉛 - クロム合金電析の機構について電気化学的に検討した。亜鉛 - クロム合金電析に必須な有機添加剤の作用効果を水銀めっきした回転リング金電極および回転リング亜鉛電極を用いて調べ、電極表面への添加剤の吸着能力と亜鉛電析時の分極との間に相関があり、より強く吸着する添加剤が亜鉛の析出を抑制し、クロムの共析を促進することを明らかにした。

本研究で得られた結論をまとめると以下の通りである。

(1)電気亜鉛めっきの結晶配向性決定機構

電気めっきを施す鋼基板の表面への元素偏析状態が電気亜鉛めっきの結晶配向に与える影響に関して検討した結果、燐および硫黄は亜鉛析出形態に影響しないが炭素および珪素の表面偏析はめっき亜鉛の外観および結晶優先配向に影響を及ぼし、電析亜鉛の結晶方位が $Zn(00 \cdot 2)$ から $Zn(10 \cdot 1)$ および $Zn(10 \cdot 3)$ に

変化し、その程度はそれら元素濃度の増大とともに大きくなった。また定電流亜鉛めっき時の基板電極電位は外観に影響を与える珪素および炭素が存在すると卑な方向にシフトし、そのシフト量は表面偏析元素濃度に依存した。

亜鉛めっき時の電解条件がめっき皮膜の結晶配向に与える影響を調査し、めっき電流密度が小さい程、めっき液の平均流速が高い程、まためっき浴中の亜鉛イオン濃度が高い程亜鉛の六方稠密結晶の基底面である $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ の析出が促進された。さらに、電流密度とカソード濃度境界層有効厚さから推定される濃度過電圧でめっき亜鉛の結晶配向が統一的に整理出来ることを示した。また、亜鉛めっきと水素ガス発生が競合する条件下でのシミュレーション計算を行い、電析時の推定電極電位と結晶配向が極めて良好な対応関係を示すことを明らかにした。

(2) 亜鉛電析その場解析

SPM (Scanning probe microscopy) を活用した電析物形態観察を行い、TSK 機構に則した亜鉛電析素過程観察から、数 10 nm の粒状核が存在し、さらにそれらがステップに取り込まれ成長していく過程を確認した。さらに、電気化学 STM (Scanning tunneling microscopy) によるその場解析により、電析初期過程では 10 nm 程度の粒状結晶が基板全体を覆った後、六方晶へと成長すること、またよりナノレベルの in-situ 観察から、10 nm 程度の析出物が既に六方晶の様子を呈することを明らかにした。さらに in-situ 観察との比較に基づき試料を取り出し観察する手法の問題点も指摘した。

シンクロトロン放射光を用いた Fe 単結晶基板上への亜鉛電析その場構造解析を行い、Fe 単結晶基板の結晶配向の影響を強く受ける電析初期のエピタキシャル成長領域と、電解条件で決定される過電圧が結晶配向を決定するその後のバルク成長領域に区別できることを示した。エピタキシャル成長領域では $\text{Fe}(100)//\text{Zn}(10 \cdot 1)$ 、 $\text{Fe}(110)//\text{Zn}(00 \cdot 2)$ 、 $\text{Fe}(111)//\text{Zn}(00 \cdot 2)$ の方位関係を維持し電析層が厚さ約 0.5 μm まで成長することを、またバルク成長領域では低過電圧の場合は $\text{Zn}(00 \cdot 2)$ が、高過電圧の場合は $\text{Zn}(10 \cdot 1)$ 、 $\text{Zn}(11 \cdot 0)$ が優先成長することを明らかにした。

(3) 亜鉛 - クロム合金電析機構の電気化学解明

亜鉛 - クロム合金めっきに必要な有機添加剤の作用効果に関して、水銀めっきを施した回転リング金電極上での Zn^{2+} イオンおよび Cr^{3+} イオンの還元反応に与える有機添加剤の影響を検討した。また回転リング亜鉛電極を用いたインピーダンス測定で有機物の吸着過程に関する検討も行い、直鎖型有機添加物では分子量が大きい程、また疎水性の官能基を有する構造ではさらに強く吸着することを明らかにした。その結果、強く吸着する有機物ほど Zn^{2+} イオン及び Cr^{3+} イオンの還元反応に対する分極作用が大きくなるが、分極の程度は Zn^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンで大きく異なっており、 Zn^{2+} イオンの還元反応が優先的に分極されることを、また最も強く吸着する疎水性の炭化水素基を有する有機物では Zn^{2+} イオンが還元される電位は Cr^{2+} イオンが還元される電位とほぼ一致することを確認した。これらの検討結果から、亜鉛 - クロムの合金電析を可能とする有機添加物の作用効果は、電極表面に吸着し、 Zn^{2+} イオンの還元電位を優先的に分極することで Cr^{2+} イオンの還元電位に近づけることにあると結論付けた。

本研究に関する発表論文リスト

2 章に関連した発表論文

- 1) “イオン注入法で作成した元素偏析モデル鉄基板上への亜鉛電析挙動”
黒崎将夫、坂下雅雄：鉄と鋼で受理され Vol.95(2009), No.5 (5月号) に掲載予定.
- 2) “電解条件がめっき亜鉛の結晶配向に及ぼす影響”
黒崎将夫、山崎伯公：鉄と鋼で受理され Vol.95(2009), No.5 (5月号) に掲載予定
- 3) “イオン注入法で作成したモデル基板上への亜鉛電析挙動”
黒崎将夫、井上郁也：材料とプロセス, **9** (1996)、1256.
- 4) “Effect of Electrolytic Conditions on the Crystal Orientation of Electrodeposited Zinc”
Masao Kurosaki, Norimasa Yamasaki: TMS Meeting, (2000)、156.
- 5) “電析亜鉛結晶配向に及ぼすめっき電解条件の影響”
黒崎将夫、山崎伯公、沢田郁夫：材料とプロセス, **1**(1998)、541.

3 章に関連した発表論文

- 1) “シンクロトロン放射光を用いた Fe 単結晶上への Zn 電析物のその場構造解析”
黒崎将夫、今福宗行、川崎宏一：鉄と鋼, **89** (2003)、54.
- 2) “In-situ Observation of Zinc Electrodeposition Using Synchrotron Radiation X-ray Diffraction”
Masao Kurosaki, Muneyuki Imafuku, Koich Kawasaki: Galvatech'98, 521.
- 3) “亜鉛電析過程の in-situ 解析”
黒崎将夫：表面技術, **51** (2000)、51.
- 4) “亜鉛電析の STM・SOR による解析”
黒崎将夫：電気めっき、熔融めっきの皮膜構造解析と制御技術の最近の進歩”
日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 1997.
- 5) “電気化学 STM を用いた鉄基板上への亜鉛電析その場観察”
黒崎将夫、田中 暁：材料とプロセス, **8** (1995)、1415.
- 6) “放射光利用 X 線回折法による亜鉛電析その場構造解析”
今福宗行、黒崎将夫、川崎宏一：鉄と鋼, **85** (1999)、180.
- 7) “Development of an In-situ X-ray Diffraction System for Observation of Electrodeposition of Metallic Layers”
Muneyuki Imafuku, Masao Kurosaki, Koich Kawasaki: J. Synchrotron Rad., **5** (1998)、935.

4 章に関連した発表論文

- 1) “亜鉛 - クロム合金電析機構の電気化学解明”
黒崎将夫、松村賢一郎、鈴木眞一：鉄と鋼に投稿予定.
- 2) “Zn - Cr 合金電析に及ぼす添加剤の影響 (Zn - Cr 合金電気めっき用添加剤の開発-1)”
松村賢一郎、鈴木眞一、黒崎将夫：材料とプロセス, **18** (2005)、585.
- 3) “Zn - Cr 合金電析に及ぼす添加剤の影響 (Zn - Cr 合金電気めっき用添加剤の開発-2)”
黒崎将夫、松村賢一郎、鈴木眞一：材料とプロセス, **18** (2005)、586.

謝 辞

本論文は京都大学大学院工学研究科材料工学専攻教授栗倉泰弘先生に、長期間にわたり細部までご指導とご教示を賜り纏め得たもので、ここに謹んで感謝の意を表します。

論文執筆にあたり加藤忠一博士、和気亮介博士、宮坂明博博士には長年のご支援、ご助言を頂きました。心から感謝を申し上げます。

坂下雅雄博士には電気めっき全般、電気化学測定に関し終始ご指導いただきました。ここに深く感謝を申し上げます。

高橋彰博士には電析機構解明に関し、多方面に渡り度重なる議論・ご助言をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。

今福宗行博士、川崎宏一博士、木村正雄博士にはシンクロトロン放射光の試験実行に際し、高エネ研での長時間の試験、データ解析でご尽力いただきました。ここに心から感謝の意を表します。

山崎伯公氏、沢田郁夫博士には反応競合モデル構築に際し、基礎モデル作成、計算実行をしていただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

金丸辰也博士、松村賢一郎氏、鈴木眞一氏には亜鉛 - クロム合金めっきの作用機構に際し、度重なる議論、指導をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。

竹下哲郎氏には論文作成、学位取得に際し多大なる御配慮を頂き深く感謝いたします。

本論分は新日本製鐵株式会社先端技術研究所・鉄鋼研究所において行った研究成果を纏めたものであり、研究実施にあたりご配慮頂いた関係諸氏に心から感謝を申し上げます。

平成 21 年 1 月 25 日

黒崎将夫